

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

25. 3. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 9月30日

出願番号
Application Number: 特願2003-341323

[ST. 10/C]: [JP2003-341323]

出願人
Applicant(s): 富士写真フィルム株式会社

REC'D 21 MAY 2004

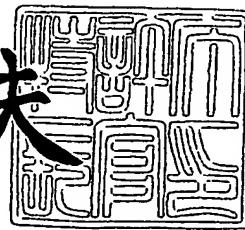
REC'D 21 MAY 2004

WIPO PCT

2004年 4月30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 31-3559
【提出日】 平成15年 9月30日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G02B 1/11
 G02B 5/30
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内
【氏名】 中村 和浩
【特許出願人】
【識別番号】 000005201
【氏名又は名称】 富士写真フィルム株式会社
【代理人】
【識別番号】 100105647
【弁理士】
【氏名又は名称】 小栗 昌平
【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
【識別番号】 100105474
【弁理士】
【氏名又は名称】 本多 弘徳
【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
【識別番号】 100108589
【弁理士】
【氏名又は名称】 市川 利光
【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
【識別番号】 100115107
【弁理士】
【氏名又は名称】 高松 猛
【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
【識別番号】 100090343
【弁理士】
【氏名又は名称】 栗宇 百合子
【電話番号】 03-5561-3990
【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2003- 91770
【出願日】 平成15年 3月28日
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 092740
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0003489

【書類名】特許請求の範囲**【請求項1】**

透明支持体上的一面に硬化被膜からなる屈折率の異なる複数の層で形成した反射防止構造を有する反射防止フィルムと偏光膜を貼り合わせる偏光板の製造方法であって、屈折率の異なる複数の層のうち少なくとも1層が透明支持体より高い屈折率を有した厚み10nm～2μmの層であり、かつ、反射防止フィルムの貼り合わせ面の水に対する接触角が20度～50度の範囲となるように親水化処理してから偏光膜と貼り合せることを特徴とする偏光板の製造方法。

【請求項2】

上記親水化処理が該反射防止フィルムをアルカリ液に浸漬して鹹化する工程を含むことを特徴とする、請求項1に記載の偏光板の製造方法。

【請求項3】

透明支持体上的一面に硬化被膜からなる屈折率の異なる複数の層で形成した反射防止構造を有する反射防止フィルムと偏光膜を貼り合わせる偏光板の製造方法であって、該反射防止フィルムの反射防止構造を形成した面の反対側の面を貼り合わせ面とし、貼り合わせ面にのみ水に対する接触角が10度～50度の範囲となるように鹹化処理を行うことを特徴とする偏光板の製造方法。

【請求項4】

反射防止構造を形成する該硬化被膜が少なくとも1種類の膜形成性の溶質と少なくとも1種類の溶媒を含有する塗布組成物を塗布、乾燥、硬化することによって得られることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の偏光板の製造方法。

【請求項5】

該反射防止構造を形成する層に無機微粒子を含むことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の方法で製造された偏光板の製造方法。

【請求項6】

前記複数の層が少なくとも前記支持体より屈折率が高い高屈折率層および前記支持体より屈折率が低い低屈折率層をそれぞれ少なくとも一層含み、該高屈折率層は二酸化チタンを主成分とし、かつコバルト、アルミニウム、ジルコニウムから選ばれる少なくとも1つの元素を含有する無機微粒子を含む、屈折率が1.55～2.40の構成層である反射防止フィルムを用いることを特徴とする、請求項5に記載の偏光板の製造方法。

【請求項7】

前記無機微粒子が光触媒活性を低下または消失させる、無機化合物、有機金属化合物および有機化合物の少なくとも1種の化合物により被覆されていることを特徴とする、請求項6に記載の偏光板の製造方法。

【請求項8】

請求項1～7のいずれかに記載の製造方法で製造されたことを特徴とする偏光板。

【請求項9】

前記偏光板を形成するための表面保護フィルムのうちの反射防止フィルム以外のフィルムが、該表面保護フィルムの偏光膜と貼り合せる面とは反対側の面に光学異方性層を含んでなる光学補償層を有する光学補償フィルムであり、該光学異方性層がディスコティック構造単位を有する化合物からなる負の複屈折を有する層であり、該ディスコティック構造単位の円盤面が該表面保護フィルム面に対して傾いており、且つ該ディスコティック構造単位の円盤面と該表面保護フィルム面とのなす角度が、光学異方層の深さ方向において変化していることを特徴とする請求項8に記載の偏光板。

【請求項10】

請求項8または9に記載の偏光板を少なくとも1枚有する液晶表示装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】偏光板及びその製造方法、並びに画像表示装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、反射防止フィルムを少なくとも表面保護フィルムの片面として用いた偏光板、およびそれを用いた画像表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

反射防止フィルムは、液晶表示装置（LCD）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）や陰極管表示装置（CRT）のような様々な画像表示装置において、外光の反射や像の映り込みによるコントラスト低下を防止するために、ディスプレイの表面に配置される。そのため、反射防止フィルムには高い物理強度（耐擦傷性など）、耐薬品性、耐候性（耐湿熱性、耐光性など）が要求される。

【0003】

反射防止フィルムに用いる反射防止層（高屈折率層、中屈折率層、低屈折率層など）としては、金属酸化物の透明薄膜を積層させた多層膜が従来から広く用いられている。金属酸化物の透明薄膜は、化学蒸着（CVD）法や物理蒸着（PVD）法、特に物理蒸着法の一種である真空蒸着法により形成することが通常に行われてきた。

【0004】

しかし、蒸着による金属酸化物の透明薄膜の形成方法は生産性が低く大量生産に適しておらず、生産性が高い塗布により形成する方法が提案されている。

反射防止フィルムを塗布で作製する場合、高屈折率層は高い屈折率を有する樹脂を使って構成することもできるが、高い屈折率を有する無機微粒子をより微細に分散し、皮膜の中に導入して作製することが調整可能な屈折率範囲が広いこと、膜の透明性、物理強度に優れる点で好ましい。高い屈折率を有する無機微粒子を微細な分散状態を保ったまま、より多く皮膜中に導入することで、より高い屈折率を有する透明な高屈折率層が形成される（例えば、特許文献1～7参照）。

【0005】

高屈折率層に、極めて高い屈折率を有する二酸化チタン微粒子を導入することは非常に有効である。しかし、二酸化チタン微粒子は、光触媒機能を有しており、高屈折率層（反射防止フィルム）を太陽光のもとで長時間使用すると、これが高屈折率層に含まれている有機化合物を分解するので物理的強度、光学性能などを著しく悪化させる。このような現象は二酸化チタン微粒子が微細な分散状態を保っている高屈折率層において特に顕著に発生する。

従って、塗布により作製でき、二酸化チタン微粒子を含有し、しかも、耐候性（特に、耐光性）に優れた高屈折率層を作製することは望まれているが、未だに十分に要請を満たすことはできていない。

【0006】

上記のような問題点が、本発明の目的である偏光板の表面保護フィルムとして用いるために、ポリビニルアルコールとヨウ素からなる偏光膜にラミネートするために行う親水化処理、例えばアルカリ溶液中にフィルムを浸漬して鹼化処理を実施することによって顕著になることがわかった。その原因としては、反射防止構造を構成する層は極めて薄く、表層ではない層であっても影響を受けやすく、その影響としては（1）添加した無機微粒子が鹼化処理の影響で劣化、溶出などが起きる。特に二酸化チタン微粒子の場合では元來有する光触媒作用を抑制する為の表面被覆物質がアルカリ液中に溶出してしまう、（2）二酸化チタン微粒子間を繋ぎとめるための有機ポリマーからなるバインダーが加水分解してしまう、の両方が挙げられる。これらの影響はフィラーとして無機微粒子を多く含有する層、特に高い屈折率を有する層において顕著である。

【0007】

また、近年、液晶表示装置（LCD）は大画面化が進み、反射防止フィルムを配置した液晶表示装置が増大している。

液晶表示装置（LCD）において偏光板は不可欠な光学材料であり、一般に、偏光膜が2枚の保護フィルムによって保護されている構造をしているが、さらに耐候性や反射防止性の機能をもつ反射防止フィルムを設けることは、表示板の構成層が多くなり、製造コストと機能発揮の両面で制約が大きい。液晶表示装置の保護フィルムに反射防止機能を付与することで耐候性や物理的保護性および反射防止性を有し、かつコスト削減と薄手化を実現させる表示装置が期待できるのでその開発が望まれている。

【特許文献1】特開平8-110401号公報

【特許文献2】特開平8-179123号公報

【特許文献3】特開平11-153703号公報

【特許文献4】特開2001-166104号公報

【特許文献5】特開2001-188104号公報

【特許文献6】特開2002-116323号公報

【特許文献7】特開2002-156508号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記した背景によるもので、その目的は反射防止層を有する表面保護フィルムを偏光板に加工する際に必須である鹼化処理工程時の条件、および反射防止層中に必須成分として含まれる二酸化チタン微粒子の元素組成を最適化することによって、物理強度、および耐候性に優れた反射防止層付き偏光板を安価で大量に提供することである。さらなる目的は、適切な手段により反射防止処理がされている画像表示装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の上記諸課題は、下記（1）～（13）の構成の反射防止フィルムを用いた偏光板、及び（14）、（15）の画像表示装置により達成された。

（1）透明支持体上的一面に硬化被膜からなる屈折率の異なる複数の層で形成した反射防止構造を有する反射防止フィルムと偏光膜を貼り合わせる偏光板の製造方法であって、屈折率の異なる複数の層のうち少なくとも1層が透明支持体より高い屈折率を有した厚み10nm～2μmの層であり、かつ、反射防止フィルムの貼り合わせ面の水に対する接触角が20度～50度の範囲となるように親水化処理してから偏光膜と貼り合せることを特徴とする偏光板の製造方法。

（2）上記接触角が30度～50度の範囲となるように親水化処理を行うことを特徴とする、（1）に記載の偏光板の製造方法。

（3）上記接触角が40度～50度の範囲となるように親水化処理を行うことを特徴とする、（1）または（2）に記載の偏光板の製造方法。

（4）上記親水化処理が該反射防止フィルムをアルカリ液に浸漬して鹼化する工程を含むことを特徴とする、（1）～（3）のいずれかに記載の偏光板の製造方法。

（5）透明支持体上的一面に硬化被膜からなる屈折率の異なる複数の層で形成した反射防止構造を有する反射防止フィルムと偏光板を貼り合わせる偏光板の製造方法であって、反射防止フィルムの反射防止構造を形成した面の反対側の面を貼り合わせ面とし、貼り合わせ面にのみ水に対する接触角が10度～50度の範囲となるように鹼化処理を行うことを特徴とする偏光板の製造方法。

（6）反射防止構造を形成する該硬化被膜が少なくとも1種類の膜形成性の溶質と少なくとも1種類の溶媒を含有する塗布組成物を塗布、乾燥、硬化することによって得られるこ

とを特徴とする（1）～（5）のいずれかに記載の偏光板の製造方法。

（7）該反射防止構造を形成する層に無機微粒子を含むことを特徴とする（1）～（6）のいずれかに偏光板の製造方法。

(8) 前記複数の層が少なくとも前記支持体より屈折率が高い高屈折率層および前記支持体より屈折率が低い低屈折率層をそれぞれ少なくとも一層含み、該高屈折率層は二酸化チタンを主成分とし、かつコバルト、アルミニウム、ジルコニウムから選ばれる少なくとも1つの元素を含有する無機微粒子を含む、屈折率が1.55～2.40の構成層である反射防止フィルムを用いることを特徴とする、(7)に記載の方法で製造された偏光板の製造方法。

(9) 前記無機微粒子が光触媒活性を低下または消失させる、無機化合物、有機金属化合物および有機化合物の少なくとも1種の化合物により被覆されていることを特徴とする、(8)に記載の偏光板の製造方法。

(10) (1)～(9)のいずれかに記載の製造方法で製造されたことを特徴とする偏光板。

(11) 前記偏光板を形成するための表面保護フィルムのうちの反射防止フィルム以外のフィルムが、該表面保護フィルムの偏光膜と貼り合せる面とは反対側の面に光学異方層を含んでなる光学補償層を有する光学補償フィルムであり、該光学異方性層がディスコティック構造単位を有する化合物からなる負の複屈折を有する層であり、該ディスコティック構造単位の円盤面が該表面保護フィルム面に対して傾いており、且つ該ディスコティック構造単位の円盤面と該表面保護フィルム面とのなす角度が、光学異方層の深さ方向において変化していることを特徴とする(10)に記載の偏光板。

(12) (10)または(11)に記載の偏光板を少なくとも1枚有する液晶表示装置。

(13) (12)に記載の液晶表示装置がTN、STN、VA、IPS、OCBのモードの透過型、反射型、または半透過型であることを特徴とする液晶表示装置。

【発明の効果】

【0010】

本明細書中によれば、コバルト、アルミニウム、ジルコニウムから選択される少なくとも1つの元素を含有する二酸化チタンを主成分とする無機微粒子を含有する高屈折率層、および含フッ素ビニルモノマーから導かれる繰返し単位と側鎖に(メタ)アクリロイル基を繰返し単位とを含んでなる共重合の硬化皮膜からなる低屈折率層を有する反射防止フィルムを、本明細書中に記載の鹼化条件で鹼化処理して偏光板作製することにより、物理強度、耐候性(特に、耐光性)に優れた反射防止フィルムを表面保護フィルムとして有する偏光板を価で大量に提供することができる。

さらにこれらにより上記特徴を保持した画像表示装置を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下に本発明の詳細を説明する。

本発明の反射防止構造は、少なくとも一層の低屈折率層および少なくとも一層の高屈折率層を含む。それを形成する各層は硬化被膜であり、好ましくは少なくとも1種類の膜形成性の溶質と少なくとも1種類の溶媒を含有する塗布組成物を塗布、乾燥、硬化することによって得られる。ここで膜形成性の溶質とは、それを溶解又は分散する少なくとも1種類の溶媒に溶解または分散された状態で基材にウェット塗布され、溶媒が乾燥された後に、該基材上に被膜としてその大半量が残る物質を指す。なお、本明細書において、「(数値1)～(数値2)」という記載は「(数値1)以上(数値2)以下」の意味を表す。

【透明支持体】

本発明に用いられる反射防止フィルムの透明支持体としては、プラスチックフィルムであることが好ましい。プラスチックフィルムとしてはセルロースエステル(例、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、プロピオニルセルロース、ブチリルセルロース、アセチルプロピオニルセルロース、ニトロセルロース)、ポリオレフィン(例、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリメチルペンテン)が含まれる。トリアセチルセルロース、およびポリオレフィンがレターデーションが小さく、光学的均一性も高いため、偏光板用途として好ましく、特に、液晶表示装置に用いる場合、トリアセチルセルロースであるこ

とが好ましい。

【0012】

透明支持体がトリアセチルセルロースフィルムの場合、トリアセチルセルロースを溶剤に溶解して調製したトリアセチルセルロース溶液（ドープと称する）を単層流延、複数層共流延の何れかの流延方法により作製したトリアセチルセルロースフィルムが好ましい。

【0013】

特に、環境保全の観点から、トリアセチルセルロースを低温溶解法あるいは高温溶解法によってジクロロメタンを実質的に含まない溶剤に溶解することで調製したトリアセチルセルロースドープを用いて作製したトリアセチルセルロースフィルムが好ましい。これに関しては発明協会公開技報2001-1745号に詳しく記載されている。

单層のトリアセチルセルロースフィルムは、公開特許公報の特開平7-11055等で開示されているドラム流延、あるいはバンド流延等により作製され、後者の複数の層からなるトリアセチルセルロースフィルムは、公開特許公報の特開昭61-94725、特公昭62-43846等で開示されている、いわゆる共流延法により作製される。

【0014】

例えば、原料フレークをハロゲン化炭化水素類（ジクロロメタン等）、アルコール類（メタノール、エタノール、ブタノール等）、エステル類（蟻酸メチル、酢酸メチル等）、エーテル類（ジオキサン、ジオキソラン、ジエチルエーテル等）等の溶剤にて溶解し、これに必要に応じて可塑剤、紫外線吸収剤、劣化防止剤、滑り剤、剥離促進剤等の各種の添加剤を加えた溶液（ドープ）を、水平式のエンドレスの金属ベルトまたは回転するドラムからなる支持体の上に、ドープ供給手段（ダイと称する）により流延する。

单層ならば单一のドープを单層流延し、複数の層ならば高濃度のセルロースエステルドープの両側に低濃度ドープを共流延し、支持体上である程度乾燥して剛性が付与されたフィルムを支持体から剥離し、次いで各種の搬送手段により乾燥部を通過させて溶剤を除去する。

【0015】

上記のような、トリアセチルセルロースを溶解するための溶剤としては、ジクロロメタンが代表的である。しかし、地球環境や作業環境の観点では、溶剤はジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素を実質的に含まないことが好ましい。「実質的に含まない」とは、有機溶剤中のハロゲン化炭化水素の割合が5質量%未満（好ましくは2質量%未満）であることを意味する。ジクロロメタン等を実質的に含まない溶剤を用いてトリアセチルセルロースのドープを調整する場合には、後述するような特殊な溶解法を用いることが好ましい。

【0016】

第一の方法は、冷却溶解法と称され、以下に説明する。まず室温付近の温度（-10～40℃）で溶剤中にトリアセチルセルロースを攪拌しながら徐々に添加する。次に、混合物は-100～-10℃（好ましくは-80～-10℃、さらに好ましくは-50～-20℃、最も好ましくは-50～-30℃）に冷却する。冷却は、例えば、ドライアイス・メタノール浴（-75℃）や冷却したジエチレングリコール溶液（-30～-20℃）中で実施できる。このように冷却すると、トリアセチルセルロースと溶剤の混合物は固化する。さらに、これを0～200℃（好ましくは0～150℃、さらに好ましくは0～120℃、最も好ましくは0～50℃）に加温すると、溶剤中にトリアセチルセルロースが流动する溶液となる。昇温は、室温中に放置するだけでもよいし、温浴中で加温してもよい。

【0017】

第二の方法は、高温溶解法と称され、以下に説明する。まず室温付近の温度（-10～40℃）で溶剤中にトリアセチルセルロースを攪拌しながら徐々に添加する。本発明のトリアセチルセルロース溶液は、各種溶剤を含有する混合溶剤中にトリアセチルセルロースを添加し予め膨潤させることが好ましい。本法において、トリアセチルセルロースの溶解濃度は30質量%以下が好ましいが、フィルム製膜時の乾燥効率の点から、なるべく高濃度

度であることが好ましい。次に有機溶剤混合液は、0.2 MPa～30 MPaの加圧下で70～240℃に加熱される（好ましくは80～220℃、更に好ましく100～200℃、最も好ましくは100～190℃）。次にこれらの加熱溶液はそのままでは塗布できないため、使用された溶剤の最も低い沸点以下に冷却する必要がある。その場合、-10～50℃に冷却して常圧に戻ることが一般的である。冷却はトリアセチルセルロース溶液が内蔵されている高圧高温容器や配管系を、室温に放置するだけでもよく、更に好ましくは冷却水などの冷媒を用いて該装置を冷却してもよい。

【0018】

上記の透明支持体の膜厚は特に限定されるものではないが、膜厚は1～300 μmがよく、好ましくは30～150 μm、特に好ましくは40～120 μm、最も好ましくは40～100 μmである。

透明支持体の光透過率は、80%以上であることが好ましく、86%以上であることがさらに好ましい。透明支持体のヘイズは、2.0%以下であることが好ましく、1.0%以下であることがさらに好ましい（ここでいうヘイズは通常用いられている意味のヘイズで、文部科学省・学術用語審議会発行の学術用語集に写真用語として採録されており、汎用のヘイズメーターで求められる）。透明支持体の屈折率は、1.4～1.7であることが好ましい。透明支持体には、赤外線吸収剤又は紫外線吸収剤を添加してもよい。赤外線吸収剤の添加量は、透明支持体の0.01～20質量%であることが好ましく、0.05～10質量%であることがさらに好ましい。滑り剤として、不活性無機化合物の粒子を透明支持体に添加してもよい。無機化合物の例には、SiO₂、TiO₂、BaSO₄、CaCO₃、タルクおよびカオリンが含まれる。

【0019】

[無機微粒子]

本発明の反射フィルムの高屈折率層には、所望の屈折率を達成するための高い屈折率を有する粒子を添加することができる。この様な粒子としては、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウムなどの無機微粒子があげられ、二酸化チタンはこれらのうちでも特に高い屈折率を有するので好ましく用いることができる。ただし、二酸化チタンは光触媒性を有するため、コバルト、アルミニウム、ジルコニウムから選ばれる少なくとも1つの元素を含有する二酸化チタンを主成分とする無機微粒子として用いることが特に好ましい。主成分とは、粒子を構成する成分の中で最も含有量（質量%）が多い成分を意味する。

本発明の高屈折率層の屈折率は屈折率1.55～2.40であり、いわゆる高屈折率層あるいは中屈折率層といわれている層であるが、以下の本明細書では、この層を高屈折率層と総称して呼ぶことがある。

本発明における二酸化チタンを主成分とする無機微粒子は、屈折率が1.90～2.80であることが好ましく、2.10～2.80であることがさらに好ましく、2.20～2.80であることが最も好ましい。

二酸化チタンを主成分とする無機微粒子の一次粒子の質量平均径は1～200 nmであることが好ましく、より好ましくは5～150 nm、さらに好ましくは10～100 nm、特に好ましくは10～80 nmである。

【0020】

無機微粒子の粒子径は、光散乱法や電子顕微鏡写真により測定できる。無機微粒子の比表面積は、10～400 m²/gであることが好ましく、20～200 m²/gであることがさらに好ましく、30～150 m²/gであることが最も好ましい。

二酸化チタンを主成分とする無機微粒子の結晶構造は、ルチル、ルチル／アナターゼの混晶、アナターゼ、アモルファス構造が主成分であることが好ましく、特にルチル構造が主成分であることが好ましい。主成分とは、粒子を構成する成分の中で最も含有量（質量%）が多い成分を意味する。

【0021】

二酸化チタンを主成分とする無機微粒子に、Co（コバルト）、Al（アルミニウム）

及びZr（ジルコニウム）から選ばれる少なくとも1つの元素を含有することで、二酸化チタンが有する光触媒活性を抑えることができ、本発明の高屈折率層の耐候性を改良することができる。

特に、好ましい元素はCo（コバルト）である。また、2種類以上を併用することも好ましい。

Ti（チタン）に対するCo（コバルト）、Al（アルミニウム）又はZr（ジルコニウム）の含有量は、それぞれTiに対して0.05～30質量%であることが好ましく、より好ましくは0.1～10質量%、さらに好ましくは0.2～7質量%、特に好ましくは0.3～5質量%、最も好ましくは0.5～3質量%である。

Co（コバルト）、Al（アルミニウム）及びZr（ジルコニウム）は、二酸化チタンを主成分とする無機微粒子の内部と表面の少なくともいずれかに存在させることができが、二酸化チタンを主成分とする無機微粒子の内部に存在させることが好ましく、内部と表面の両方に存在することが最も好ましい。

Co（コバルト）、Al（アルミニウム）、Zr（ジルコニウム）を二酸化チタンを主成分とする無機微粒子の内部に存在させる（例えば、ドープする）には、種々の手法がある。例えば、イオン注入法（Vol.18, No.5, pp.262-268, 1998; 青木 康）や、公開特許公報の特開平11-263620、特表平11-512336、ヨーロッパ公開特許第0335773号、特開平5-330825に記載の手法があげられる。

二酸化チタンを主成分とする無機微粒子の粒子形成過程において、Co（コバルト）、Al（アルミニウム）、Zr（ジルコニウム）を導入する手法（例えば、特表平11-512336、ヨーロッパ公開特許第0335773号、特開平5-330825に記載）が特に好ましい。

Co（コバルト）、Al（アルミニウム）、Zr（ジルコニウム）は、酸化物として存在することも好ましい。

二酸化チタンを主成分とする無機微粒子には、目的により、さらに他の元素を含むこともできる。他の元素は、不純物として含んでいてもよい。他の元素の例には、Sn、Sb、Cu、Fe、Mn、Pb、Cd、As、Cr、Hg、Zn、Mg、Si、PおよびSが含まれる。

【0022】

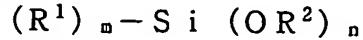
本発明に用いる二酸化チタンを主成分とする無機微粒子は表面処理してもよい。表面処理により、該無機微粒子の光触媒活性をより低下または消失させることができる。表面処理は、光触媒活性を低下または消失させる機能を有する無機化合物、有機化合物及び有機金属化合物を用いて実施する。表面処理に用いる無機化合物の例には、コバルトを含有する無機化合物（CoO₂、Co₂O₃、Co₃O₄など）、アルミニウムを含有する無機化合物（Al₂O₃、Al(OH)₃など）、ジルコニウムを含有する無機化合物（ZrO₂、Zr(OH)₄など）、ケイ素を含有する無機化合物（SiO₂など）、鉄を含有する無機化合物（Fe₂O₃など）などが含まれる。

特に好ましいのは、コバルトを含有する無機化合物、アルミニウムを含有する無機化合物、ジルコニウムを含有する無機化合物であり、コバルトを含有する無機化合物、Al、Zrの水酸化物、或いはこれらを併用することが特に好ましい。

表面処理に用いる有機化合物の例には、ポリオール、アルカノールアミン、ステアリン酸が含まれ、一方、有機金属化合物の例としては、シランカップリング剤およびチタネートカップリング剤が含まれる。この内、シランカップリング剤が最も好ましい。特に下記一般式Aで表される有機金属化合物およびその誘導体で表面処理されることが好ましい。

【0023】

一般式A；



【0024】

一般式A中、R¹は置換または無置換のアルキル基または、アリール基を表す。R²は置換または無置換のアルキル基またはアシル基を表す。mは0又は1～3の整数を表し、n

は1～4の整数を表すが、mとnの合計は4である。

一般式AにおいてR¹は置換または無置換のアルキル基またはアリール基を表す。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ヘキシル基、t-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、デシル基、ヘキサデシル基等が挙げられる。R¹で表されるアルキル基の好ましい炭素数は、1～30、より好ましい炭素数1～16、特に好ましくは1～6である。R¹で表されるアリール基としてはフェニル基、ナフチル基等が挙げられ、好ましくはフェニル基である。

【0025】

置換基としては特に制限はないが、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素等）、水酸基、メルカプト基、カルボキシル基、エポキシ基、アルキル基（メチル基、エチル基、i-ブロピル基、プロピル基、t-ブチル基等）、アリール基（フェニル基、ナフチル基等）、芳香族ヘテロ環基（フリル基、ピラゾリル基、ピリジル基等）、アルコキシ基（メトキシ、エトキシ、i-ブロポキシ基、ヘキシルオキシ基等）、アリールオキシ基（フェノキシ基等）、アルキルチオ基（メチルチオ基、エチルチオ基等）、アリールチオ基（フェニルチオ等）、アルケニル基（ビニル基、1-ブロペニル基等）、アルコキシシリル基（トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基等）、アシルオキシ基（アセトキシ基、（メタ）アクリロイル基等）、アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等）、アリールオキシカルボニル基（フェノキシカルボニル基等）、カルバモイル基（カルバモイル基、N-メチルカルバモイル基、N,N-ジメチルカルバモイル基、N-メチル-N-オクチルカルバモイル基等）、アシルアミノ基（アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、アクリルアミノ基、メタクリルアミノ基等）等が好ましい。

【0026】

これらのうちで更に好ましくは水酸基、メルカプト基、カルボキシル基、エポキシ基、アルキル基、アルコキシシリル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基であり、特に好ましくはエポキシ基、重合性のアシルオキシ基（（メタ）アクリロイル基等）、重合性のアシルアミノ基（アクリルアミノ基、メタクリルアミノ基等）である。またこれら置換基は更に置換されていても良い。

【0027】

R²は置換もしくは無置換のアルキル基もしくはアシル基を表す。アルキル基、アシル基ならびに置換基の説明はR¹と同じである。R²として好ましくは無置換のアルキル基もしくは無置換のアシル基であり、特に好ましくは無置換のアルキル基である。

【0028】

mは0又は1～3の整数を表す。nは1～4の整数を表す。mとnの合計は4である。R¹もしくはR²が複数存在するとき、複数のR¹もしくはR²はそれぞれ同じであっても異なっていても良い。mとして好ましくは0、1、2であり、特に好ましくは1である。

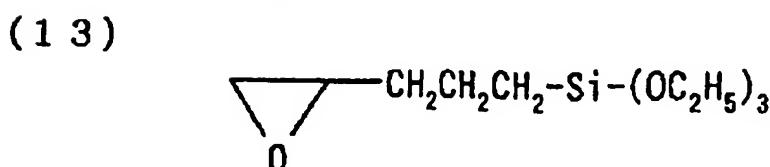
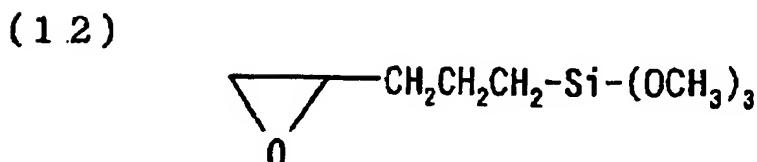
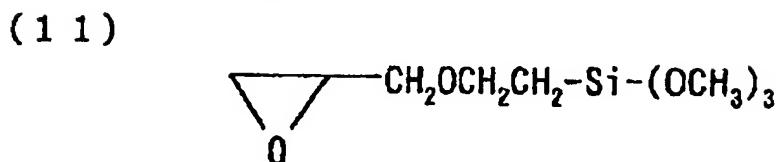
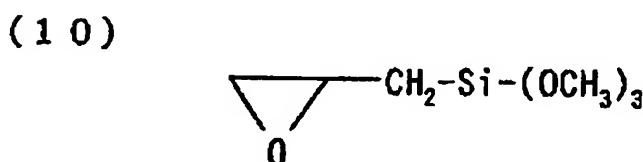
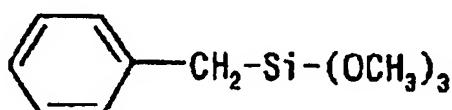
以下に一般式Aで表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0029】

【化1】

- (1) $(C_2H_5O)_4-Si$
- (2) $(C_3H_7O)_4-Si$
- (3) $(i-C_3H_7O)_4-Si$
- (4) $(CH_3CO_2)_4-Si$
- (5) $(CH_3CO_2)_2-Si-(OC_2H_5)_2$

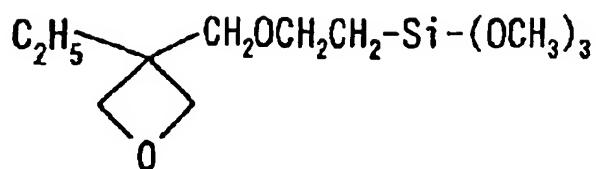
- (6) $CH_3-Si-(OC_2H_5)_3$
- (7) $C_2H_5-Si-(OC_2H_5)_3$
- (8) $t-C_4H_9-Si-(OCH_3)_3$
- (9)



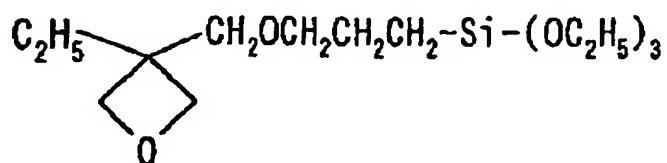
【0030】

【化2】

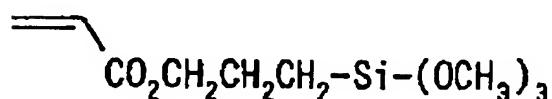
(14)



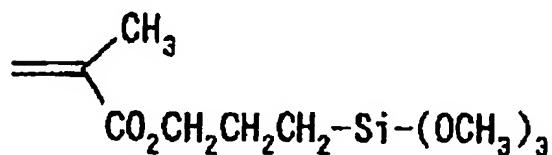
(15)

(16) $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{Si} - (\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (17) $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{Si} - (\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

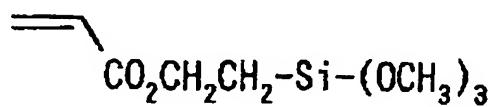
(18)



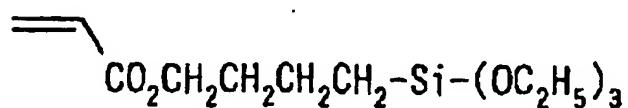
(19)



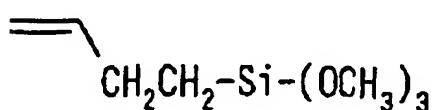
(20)



(21)



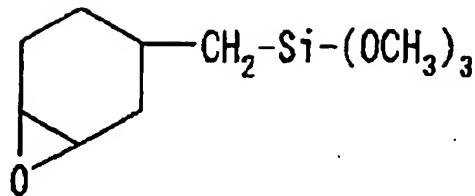
(22)



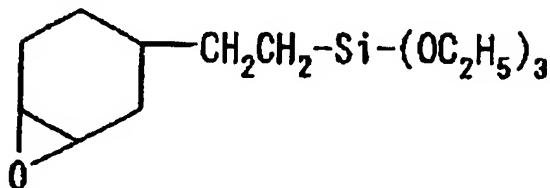
【0031】

【化3】

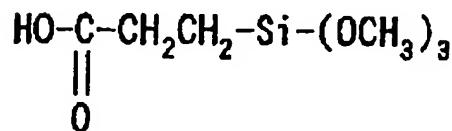
(23)



(24)



(25)



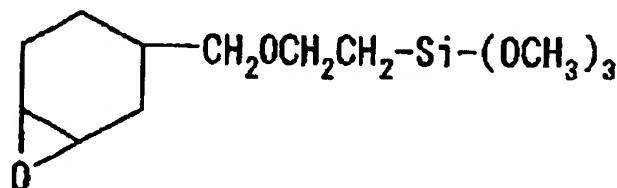
(26)



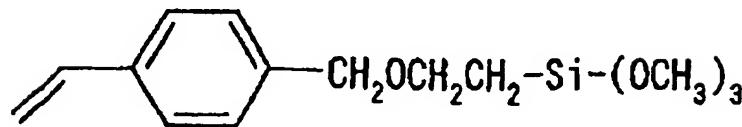
(27)



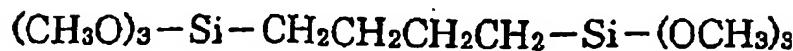
(28)



(29)

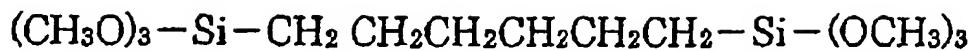


(30)

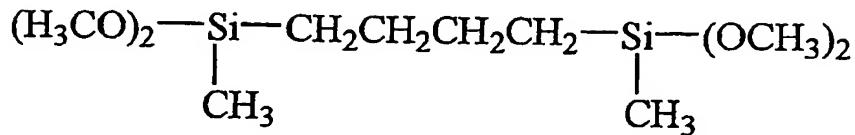


【0032】
【化4】

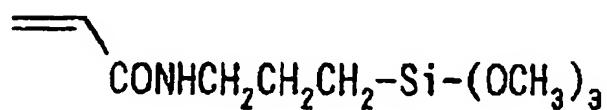
(31)



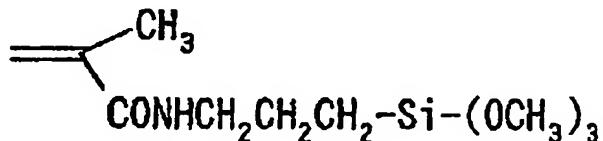
(32)



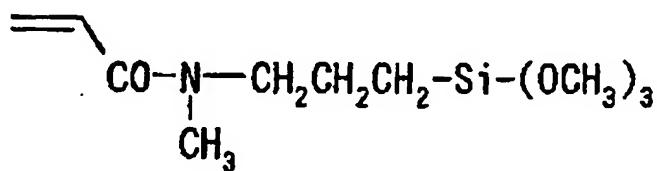
(33)



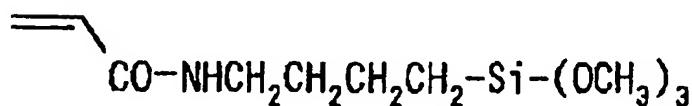
(34)



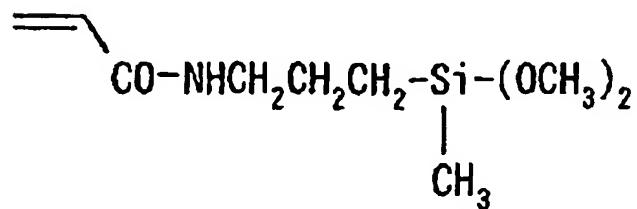
(35)



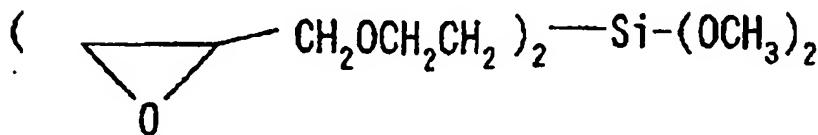
(36)



(37)

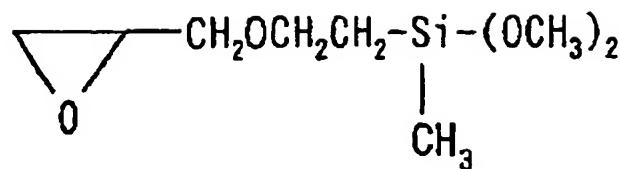


(38)

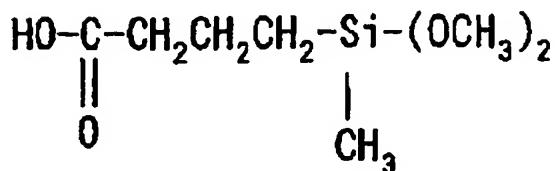


【0033】
【化5】

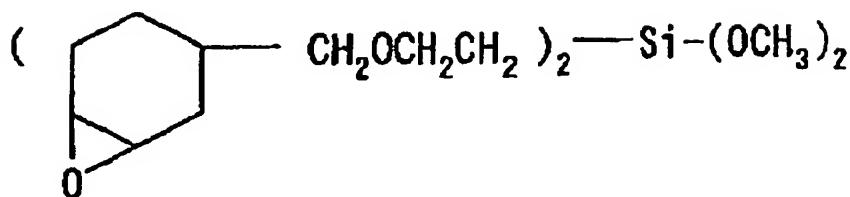
(39)



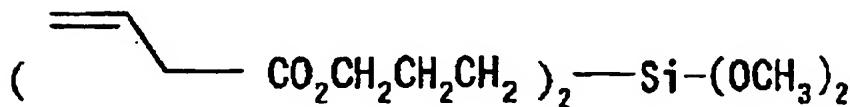
(40)



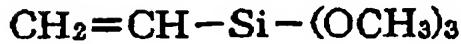
(41)



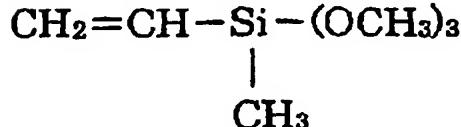
(42)



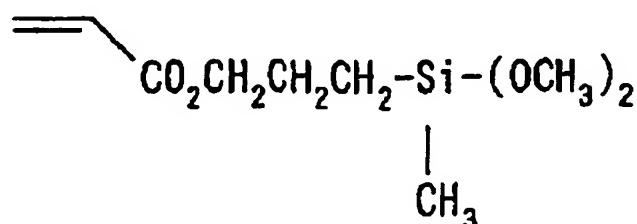
(43)



(44)

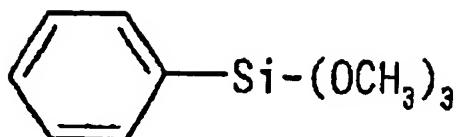


(45)

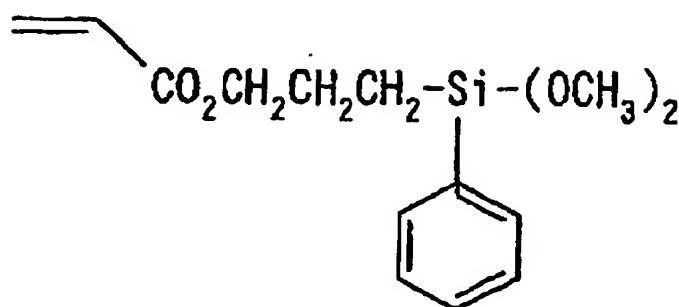


【0034】
【化6】

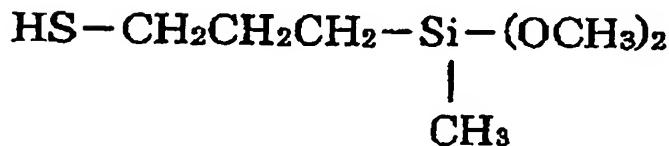
(46)



(47)



(48)



【0035】

これらの具体例の中で、(1)、(12)、(18)、(19)等が特に好ましい。一般式Aの化合物の含有量は、高屈折率層の全固形分の1~90質量%が好ましく、より好ましくは2~80質量%、特に好ましくは5~50質量%である。

【0036】

チタネートカップリング剤としては、例えば、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタンなどのテトライソプロポキシチタンなどの金属アルコキシド、プレンアクト(KR-TS、KR-46B、KR-55、KR-41Bなど；味の素(株)製)などが挙げられる。

表面処理に用いる有機化合物の例には、ポリオール、アルカノールアミン、その他アニオン性基を有する有機化合物などが好ましく、特に好ましいのは、カルボキシル基、スルホン酸基、又は、リン酸基を有する有機化合物である。

ステアリン酸、ラウリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸などが好ましく用いることができる。

表面処理に用いる有機化合物は、さらに、架橋又は重合性官能基を有することが好ましい。架橋、又は、重合性官能基としては、ラジカル種による付加反応・重合反応が可能なエチレン性不飽和基(例えば(メタ)アクリル基、アリル基、スチリル基、ビニルオキシ基等)、カチオン重合性基(エポキシ基、オキサタニル基、ビニルオキシ基等)、重縮合反応性基(加水分解性シリル基等、N-メチロール基)等が挙げられ、好ましくはエチレン性不飽和基を有する基である。

【0037】

これらの表面処理は、2種類以上を併用することもできる。アルミニウムを含有する無機化合物とジルコニウムを含有する無機化合物を併用することが、特に好ましい。

本発明の二酸化チタンを主成分とする無機微粒子は、表面処理により特開2001-166104号公報記載のごとく、コア/シェル構造を有していても良い。

【0038】

高屈折率層に含有される二酸化チタンを主成分とする無機微粒子の形状は、米粒状、球形状、立方体状、紡錘形状あるいは不定形状であることが好ましく、特に好ましくは不定形状、紡錘形状である。

【0039】

[分散剤]

本発明の反射防止フィルムの高屈折率層に用いる、二酸化チタンを主成分とする無機微粒子の分散には、分散剤を用いることができる。

本発明の二酸化チタンを主成分とする無機微粒子の分散には、アニオン性基を有する分散剤を用いることが特に好ましい。

アニオン性基としては、カルボキシル基、スルホン酸基（及びスルホ基）、リン酸基（及びホスホノ基）、スルホニアミド基等の酸性プロトンを有する基、またはその塩が有効であり、特にカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基及びその塩が好ましく、カルボキシル基及びリン酸基が特に好ましい。1分子当たりの分散剤に含有されるアニオン性基の数は、1個以上含有されればよい。

無機微粒子の分散性をさらに改良する目的でアニオン性基は複数個が含有されていてもよい。平均で2個以上であることが好ましく、より好ましくは5個以上、特に好ましくは10個以上である。また、分散剤に含有されるアニオン性基は、1分子中に複数種類が含有されていてもよい。

【0040】

分散剤は、さらに架橋又は重合性官能基を含有することが好ましい。架橋又は重合性官能基としては、ラジカル種による付加反応・重合反応が可能なエチレン性不飽和基（例えば（メタ）アクリロイル基、アリル基、スチリル基、ビニルオキシ基等）、カチオン重合性基（エポキシ基、オキサタニル基、ビニルオキシ基等）、重縮合反応性基（加水分解性シリル基等、N-メチロール基）等が挙げられ、好ましくはエチレン性不飽和基を有する官能基である。

本発明の高屈折率層に用いる二酸化チタンを主成分とする無機微粒子の分散に用いる好ましい分散剤は、アニオン性基、及び架橋又は重合性官能基を有し、かつ該架橋又は重合性官能基を側鎖に有する分散剤である。

アニオン性基、及び架橋又は重合性官能基を有し、かつ該架橋又は重合性官能基を側鎖に有する分散剤の重量平均分子量（M_w）は、特に限定されないが1000以上であることが好ましい。分散剤のより好ましい重量平均分子量（M_w）は2000～1000000であり、さらに好ましくは5000～200000、特に好ましくは10000～100000である。

【0041】

アニオン性基としては、カルボキシル基、スルホン酸基（スルホ）、リン酸基（ホスホノ）、スルホニアミド基等の酸性プロトンを有する基、またはその塩が有効であり、特にカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基またはその塩が好ましく、カルボキシル基、リン酸基が特に好ましい。1分子当たりの分散剤に含有されるアニオン性基の数は、平均で2個以上であることが好ましく、より好ましくは5個以上、特に好ましくは10個以上である。また、分散剤に含有されるアニオン性基は、1分子中に複数種類が含有されていてもよい。

【0042】

アニオン性基、及び架橋又は重合性官能基を有し、かつ該架橋又は重合性官能基を側鎖に有する分散剤は、上記アニオン性基を側鎖又は末端に有する。側鎖にアニオン性基を導入する方法としては、例えばアニオン性基含有モノマー（例えば（メタ）アクリル酸、マレイン酸、部分エステル化マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸、2-カルボキシエチル（メタ）アクリレート、2-スルホエチル（メタ）アクリレート、磷酸モノ-2-（メタ）アクリロイルオキシエチルエステル等を重合させる方法、水酸基、アミノ基等を有するポリマーに対して酸無水物を作用させる方法等の高分子反応の利用によって合成できる。

【0043】

側鎖にアニオン性基を有する分散剤において、アニオン性基含有繰返し単位の組成は、全繰返し単位のうちの $10^{-4} \sim 100\text{ mol\%}$ の範囲であり、好ましくは $1 \sim 50\text{ mol\%}$ 、特に好ましくは $5 \sim 20\text{ mol\%}$ である。

一方、末端にアニオン性基を導入する手法としては、アニオン性基含有連鎖移動剤（例えばチオグリコール酸等）の存在下で重合反応を行なう手法、アニオン性基含有重合開始剤（例えば和光純薬工業性 V-501）を用いて重合反応を行なう手法等によって合成できる。

特に好ましい分散剤は、側鎖にアニオン性基を有する分散剤である。

【0044】

架橋又は重合性官能基としては、ラジカル種による付加反応・重合反応が可能なエチレン性不飽和基（例えば（メタ）アクリル基、アリル基、スチリル基、ビニルオキシ基等）、カチオン重合性基（エポキシ基、オキサタニル基、ビニルオキシ基等）、重結合反応性基（加水分解性シリル基等、N-メチロール基）等が挙げられ、好ましくはエチレン性不飽和基を有する基である。

【0045】

1分子当たりの分散剤に含有される架橋又は重合性官能基の数は、平均で2個以上であることが好ましく、より好ましくは5個以上、特に好ましくは10個以上である。また、分散剤に含有される架橋又は重合性官能基は、1分子中に複数種類が含有されていてよい。

【0046】

本発明に用いる好ましい分散剤において、側鎖にエチレン性不飽和基を有する繰返し単位の例としては、ポリ-1,2-ブタジエンおよびポリ-1,2-イソプレン構造あるいは、（メタ）アクリル酸のエステルまたはアミドの繰返し単位であって、それに特定の残基（-COORまたは-CO-NH-RのR基）が結合しているものが利用できる。上記特定の残基（R基）の例としては、 $-(CH_2)_n-CR_1=CR_2R_3$ 、 $-(CH_2O)_n-CH_2CR_1=CR_2R_3$ 、 $-(CH_2CH_2O)_n-CH_2CR_1=CR_2R_3$ 、 $-(CH_2)_n-NH-CO-O-CH_2CR_1=CR_2R_3$ 、 $-(CH_2)_n-O-CO-CR_1=CR_2R_3$ および $-(CH_2CH_2O)_2-X$ （ $R_1 \sim R_3$ はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基であり、 R_1 と R_2 または R_3 は互いに結合して環を形成してもよく、 n は1～10の整数であり、そしてXはジシクロペニタジエニル残基である）を挙げることができる。エステル残基の具体例には、 $-CH_2CH=CH_2$ （特開昭64-17047号公報記載のアリル（メタ）アクリレートのポリマーに相当）、 $-CH_2CH_2O-CH_2CH=CH_2$ 、 $-CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ 、 $-CH_2CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$ 、 $-CH_2C(CH_3)=CH_2$ 、 $-CH_2CH=C(H-C_6H_5)$ 、 $-CH_2CH_2OCOCH=CH-C_6H_5$ 、 $-CH_2CH_2-NHCOO-CH_2CH=CH_2$ および $-CH_2CH_2O-X$ （Xはジシクロペニタジエニル残基）が含まれる。アミド残基の具体例には、 $-CH_2CH=CH_2$ 、 $-CH_2CH_2-Y$ （Yは1-シクロヘキセニル残基）および $-CH_2CH_2-OCO-CH=CH_2$ 、 $-CH_2CH_2-OCO-C(CH_3)=CH_2$ が含まれる。

【0047】

上記のエチレン性不飽和基を有する分散剤においては、その不飽和結合基にフリーラジカル（重合開始ラジカルまたは重合性化合物の重合過程の生長ラジカル）が付加し、分子間で直接、または重合性化合物の重合連鎖を介して付加重合して、分子間に架橋が形成されて硬化する。あるいは、分子中の原子（例えば不飽和結合基に隣接する炭素原子上の水素原子）がフリーラジカルにより引き抜かれてポリマーラジカルが生成し、それが互いに結合することによって、分子間に架橋が形成されて硬化する。

【0048】

側鎖に架橋又は重合性官能基を導入する方法は、例えば特開平3-249653号公報等に記載のごとく架橋又は重合性官能基含有モノマー（例えばアリル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、トリアルコキシシリルプロピルメタクリレート等）の共重合、ブタジエンあるいはイソプレンの共重合、3-クロロプロピオン酸エステル部位を有するビニルモノマーの共重合を行なった後に脱塩化水素を行なう方法、高分子反

応による架橋又は重合性官能基の導入（例えばカルボキシル基含有ポリマーへのエポキシ基含有ビニルモノマーの高分子反応）等によって合成することができる。

【0049】

架橋又は重合性官能基の含有単位は、アニオン性基含有繰返し単位以外の全ての繰返し単位を構成していてもよいが、好ましくは全架橋又は繰返し単位のうちの5～50mol%であり、特に好ましくは5～30mol%である。

本発明の好ましい分散剤は、架橋又は重合性官能基、アニオン性基を有するモノマー以外の適当なモノマーとの共重合体であっても良い。共重合成分に関しては特に限定はされないが、分散安定性、他のモノマー成分との相溶性、形成皮膜の強度等種々の観点から選択される。好ましい例としては、メチル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、スチレン等が挙げられる。

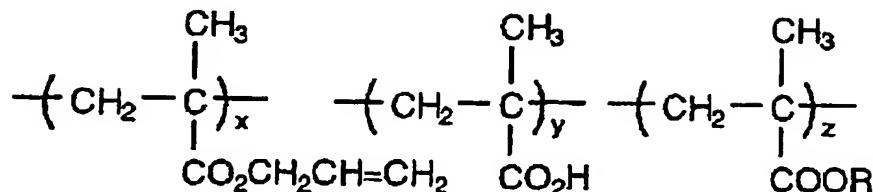
本発明の好ましい分散剤の形態は特に制限はないが、ブロック共重合体またはランダム共重合体であることが好ましくコストおよび合成的な容易さからランダム共重合体であることが特に好ましい。

【0050】

以下に本発明に好ましく用いられる分散剤の具体例を示すが、本発明用の分散剤はこれらに限定されるものではない。なお特に記載の無い場合はランダム共重合体を表わす。

【0051】

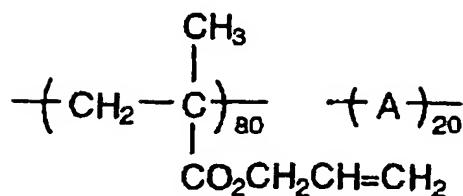
【化7】

 $x/y/z$ はモル比を表す

	x	y	z	R	M_w
P-(1)	80	20	0	—	40,000
P-(2)	80	20	0	—	110,000
P-(3)	80	20	0	—	10,000
P-(4)	90	10	0	—	40,000
P-(5)	50	50	0	—	40,000
P-(6)	30	20	50	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	30,000
P-(7)	20	30	50	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	50,000
P-(8)	70	20	10	$\text{CH}(\text{CH}_3)_3$	60,000
P-(9)	70	20	10	$-\text{CH}_2\underset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\overset{ }{\text{CH}}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	150,000
P-(10)	40	30	30	$-\text{CH}_2-$ 	15,000

【0052】

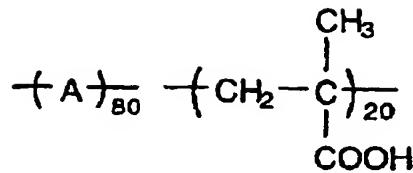
【化8】



	A	Mw
P-(11)	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	20,000
P-(12)	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	30,000
P-(13)	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{array}$	100,000
P-(14)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H} \end{array}$	20,000
P-(15)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OP(OH)}_2 \end{array}$	50,000
P-(16)	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\left(\text{CH}_2\right)_5-\text{OP(OH)}_2 \end{array}$	15,000

【0053】

【化9】



	A	Mw
P-(17)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—CH}_2 - \text{C} — \\ \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}=\text{CH} — \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	20,000
P-(18)	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2 - \text{CH} — \\ \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OC(=O)CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	25,000
P-(19)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—CH}_2 - \text{C} — \\ \\ \text{COO—CH}_2 — \text{C}_6\text{H}_4 — \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	18,000
P-(20)	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2 - \text{CH} — \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{OC(=O)CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	20,000
P-(21)	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2 - \text{CH} — \\ \\ \text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OC(=O)CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	35,000

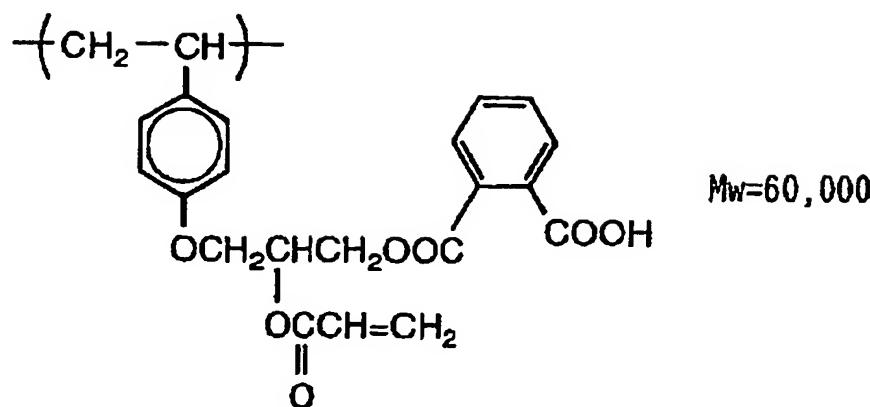
【0054】

【化10】

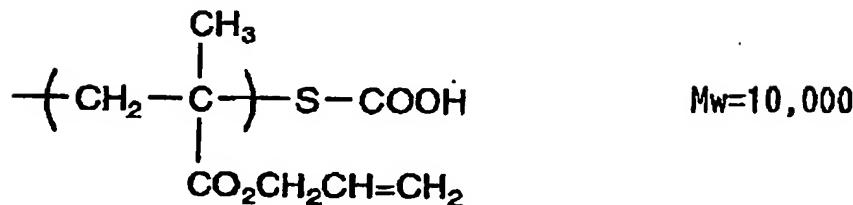
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -(\text{CH}_2-\text{C})_x-\end{array}$ COOR ¹	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -(\text{CH}_2-\text{C})_y-\end{array}$ COOH	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -(\text{CH}_2-\text{C})_z-\end{array}$ COOR ²	R ¹	R ²	x	y	z	Mw
P-(22)	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCCH}=\text{CH}_2$			$\text{C}_4\text{H}_9(n)$		10	10	80	25,000
P-(23)	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCCH}=\text{CH}_2$			$\text{C}_4\text{H}_9(t)$		10	10	80	25,000
P-(24)	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCC}=\text{CH}_2$			$\text{C}_4\text{H}_9(n)$		10	10	80	500,000
P-(25)	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{OCCH}=\text{CH}_2$			$\text{C}_4\text{H}_9(n)$		10	10	80	23,000
P-(26)	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{OCCH}=\text{CH}_2$			$\text{C}_4\text{H}_9(n)$		80	10	10	30,000
P-(27)	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{OCCH}=\text{CH}_2$			$\text{C}_4\text{H}_9(n)$		50	20	30	30,000
P-(28)	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{OCCH}=\text{CH}_2$			$\text{C}_4\text{H}_9(t)$		10	10	80	20,000
P-(29)	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{OCCH}=\text{CH}_2$			$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$		50	10	40	20,000
P-(30)	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{OCC}=\text{CH}_2$			$\text{C}_4\text{H}_9(n)$		10	10	80	25,000

【0055】
【化11】

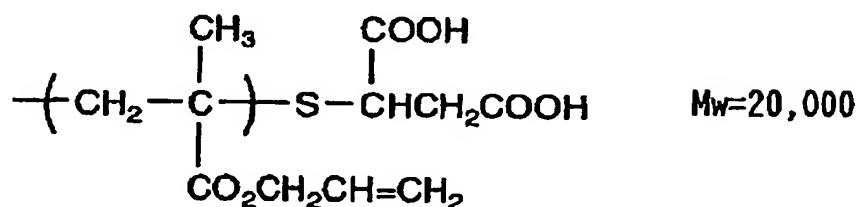
P-(31)



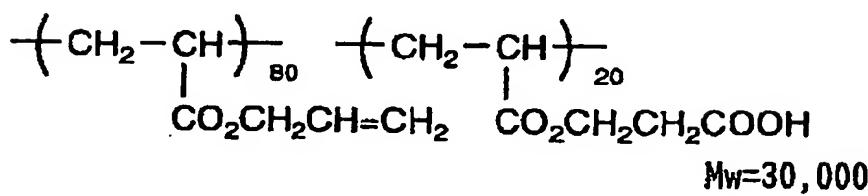
P-(32)



P-(33)

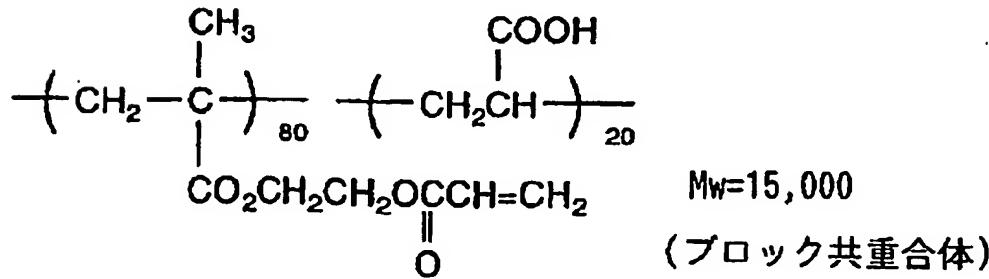


P-(34)



(ブロック共重合体)

P-(35)

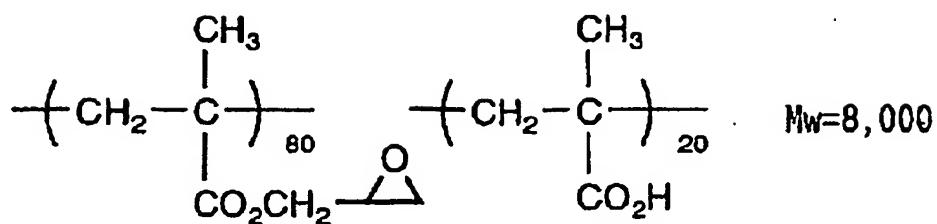


(ブロック共重合体)

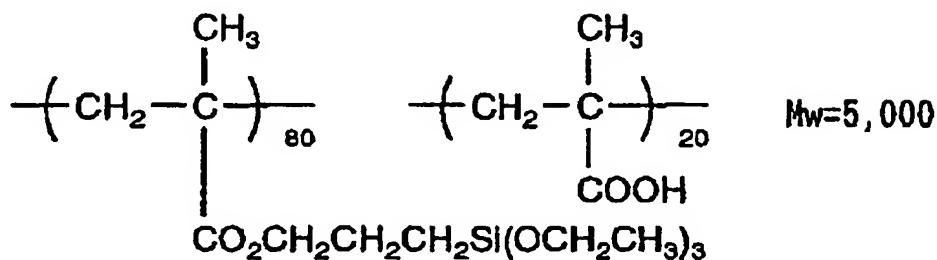
【0056】

【化12】

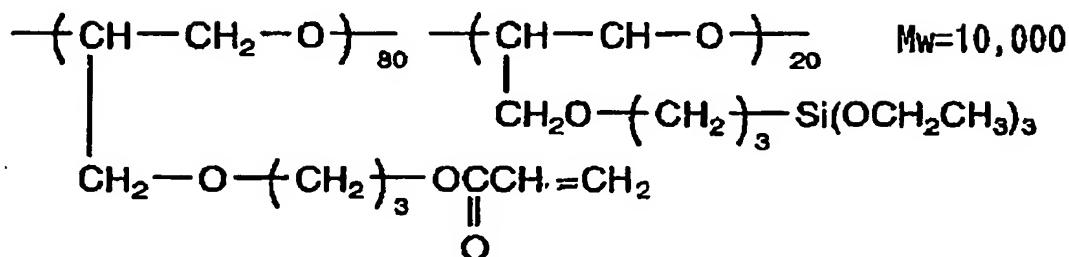
P-(36)



P-(37)



P-(38)



【0057】

分散剤の無機微粒子に対する使用量は、1～50質量%の範囲であることが好ましく、5～30質量%の範囲であることがより好ましく、5～20質量%であることが最も好ましい。また、分散剤は2種類以上を併用してもよい。

【0058】

[高屈折率層及びその形成法]

高屈折率層に用いる無機微粒子は、分散物の状態で高屈折率層の形成に使用する。

無機微粒子の分散において、前記の分散剤の存在下で、分散媒体中に分散する。

分散媒体は、沸点が60～170℃の液体を用いることが好ましい。分散媒体の例には、水、アルコール（例、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ベンジルアルコール）、ケトン（例、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン）、エステル（例、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、蟻酸ブチル）、脂肪族炭化水素（例、ヘキサン、シクロヘキサン）、ハロゲン化炭化水素（例、メチレンクロライド、クロロホルム、四塩化炭素）、芳香族炭化水素（例、ベンゼン、トルエン、キシレン）、アミド（例、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、n-メチルピロリドン）、エーテル（例、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラハイドロフラン）、エーテルアルコール（例、1-メトキシ-2-プロパノール）が含まれる。トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサンおよびブタノールが好ましい。

特に好ましい分散媒体は、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサンである。

【0059】

無機微粒子は、分散機を用いて分散する。分散機の例には、サンドグラインダーミル（例、ピン付きビーズミル）、高速インペラーミル、ペップルミル、ローラーミル、アトライターおよびコロイドミルが含まれる。サンドグラインダーミルおよび高速インペラーミルが特に好ましい。また、予備分散処理を実施してもよい。予備分散処理に用いる分散機の例には、ポールミル、三本ロールミル、ニーダーおよびエクストルーダーが含まれる。

無機微粒子は、分散媒体中でなるべく微細化されていることが好ましく、質量平均径は1~200nmである。好ましくは5~150nmであり、さらに好ましくは10~100nm、特に好ましくは10~80nmである。

無機微粒子を200nm以下に微細化することで透明性を損なわない高屈折率層を形成できる。

【0060】

本発明に用いる高屈折率層は、上記のようにして分散媒体中に無機微粒子を分散した分散液に、好ましくは、さらにマトリックス形成に必要なバインダー前駆体（例えば、後述する電離放射線硬化性の多官能モノマーや多官能オリゴマーなど）、光重合開始剤等を加えて高屈折率層形成用の塗布組成物とし、透明支持体上に高屈折率層形成用の塗布組成物を塗布して、電離放射線硬化性化合物（例えば、多官能モノマーや多官能オリゴマーなど）の架橋反応又は重合反応により硬化させて形成することが好ましい。

【0061】

さらに、高屈折率層のバインダーを層の塗布と同時または塗布後に、分散剤と架橋反応又は重合反応させることが好ましい。

このようにして作製した高屈折率層のバインダーは、例えば、上記の好ましい分散剤と電離放射線硬化性の多官能モノマーや多官能オリゴマーとが、架橋又は重合反応し、バインダーに分散剤のアニオン性基が取りこまれた形となる。さらに高屈折率層のバインダーは、アニオン性基が無機微粒子の分散状態を維持する機能を有し、架橋又は重合構造がバインダーに皮膜形成能を付与して、無機微粒子を含有する高屈折率層の物理強度、耐薬品性、耐候性を改良する。

【0062】

電離放射線硬化性の多官能モノマーや多官能オリゴマーの官能基としては、光、電子線、放射線重合性のものが好ましく、中でも光重合性官能基が好ましい。

光重合性官能基としては、（メタ）アクリロイル基、ビニル基、スチリル基、アリル基等の不飽和の重合性官能基等が挙げられ、中でも、（メタ）アクリロイル基が好ましい。

【0063】

光重合性官能基を有する光重合性多官能モノマーの具体例としては、
ネオペンチルグリコールアクリレート、1, 6-ヘキサンジオール（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等のアルキレングリコールの（メタ）アクリル酸ジエステル類；

トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等のポリオキシアルキレングリコールの（メタ）アクリル酸ジエステル類；

【0064】

ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート等の多価アルコールの（メタ）アクリル酸ジエステル類；

2, 2-ビス{4-(アクリロキシ・ジエトキシ)フェニル}プロパン、2-2-ビス{4-(アクリロキシ・ポリプロポキシ)フェニル}プロパン等のエチレンオキシドあるいはプロピレンオキシド付加物の（メタ）アクリル酸ジエステル類；等を挙げることができる。

【0065】

さらにはエポキシ（メタ）アクリレート類、ウレタン（メタ）アクリレート類、ポリエ

ステル（メタ）アクリレート類も、光重合性多官能モノマーとして、好ましく用いられる。

【0066】

中でも、多価アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル類が好ましい。さらに好ましくは、1分子中に3個以上の（メタ）アクリロイル基を有する多官能モノマーが好ましい。具体的には、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、1, 2, 4-シクロヘキサンテトラ（メタ）アクリレート、ペンタグリセロールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、（ジ）ペンタエリスリトールトリアクリレート、（ジ）ペンタエリスリトールペンタアクリレート、（ジ）ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、（ジ）ペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールトリアクリレート、トリペンタエリスリトールヘキサトリアクリレート等が挙げられる。

【0067】

多官能モノマーは、二種類以上を併用してもよい。

光重合性多官能モノマーの重合反応には、光重合開始剤を用いることが好ましい。光重合開始剤としては、光ラジカル重合開始剤と光カチオン重合開始剤が好ましく、特に好ましいのは光ラジカル重合開始剤である。

光ラジカル重合開始剤としては、例えば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーのベンゾイルベンゾエート、 α -アミロキシムエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイドおよびチオキサントン類等が挙げられる。

【0068】

市販の光ラジカル重合開始剤としては、日本化薬（株）製のKAYACURE（DETX-S, BP-100, BDMK, CTX, BMS, 2-EAQ, ABQ, CPTX, EPD, ITX, QTX, BTC, MCAなど）、日本チバガイギー（株）製のイルガキュア（651, 184, 500, 907, 369, 1173, 2959, 4265, 4263など）、サートマー社製のEsacure（KIP100F, KB1, EB3, BP, X33, KT046, KT37, KIP150, TZT）等が挙げられる。

【0069】

特に、光開裂型の光ラジカル重合開始剤が好ましい。光開裂型の光ラジカル重合開始剤については、最新UV硬化技術（P. 159, 発行人；高薄一弘, 発行所；（株）技術情報協会, 1991年発行）に記載されている。

市販の光開裂型の光ラジカル重合開始剤としては、日本チバガイギー（株）製のイルガキュア（651, 184, 907）等が挙げられる。

【0070】

光重合開始剤は、多官能モノマー100質量部に対して、0.1～1.5質量部の範囲で使用することが好ましく、より好ましくは1～1.0質量部の範囲である。

光重合開始剤に加えて、光増感剤を用いてもよい。光増感剤の具体例として、n-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリーn-ブチルホスフィン、ミヒラーのケトンおよびチオキサントンを挙げることができる。

市販の光増感剤としては、日本化薬（株）製のKAYACURE（DMBI, EPA）などが挙げられる。

光重合反応は、高屈折率層の塗布および乾燥後、紫外線照射により行なうことが好ましい。

本発明に用いる高屈折率層は、前記一般式Aで表される化合物、及び／又は、その誘導体化合物を含有することもできる。

【0071】

高屈折率層においてバインダーは、さらにシラノール基を有することが好ましい。バインダーがさらにシラノール基を有することで、高屈折率層の物理強度、耐薬品性、耐候性がさらに改良される。

シラノール基は、例えば架橋又は重合性官能基を有する前記一般式Aで表される化合物

を上記の高屈折率層形成用の塗布組成物に添加し、塗布組成物を透明支持体上に塗布して上記の分散剤、多官能モノマーや多官能オリゴマー、一般式Aで表される化合物を架橋反応、又は、重合反応させることによりバインダーに導入することができる。

【0072】

バインダーに導入する一般式Aで表される化合物で特に好ましいのは、架橋又は重合性官能基として（メタ）アクリロイル基を有する化合物であり、例えば、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【0073】

高屈折率層においてバインダーは、アミノ基または四級アンモニウム基を有することも好ましい。

アミノ基または四級アンモニウム基を有する高屈折率層のバインダーは、例えば架橋又は重合性官能基とアミノ基または四級アンモニウム基を有するモノマーを上記の高屈折率層形成用の塗布組成物に添加し、塗布組成物を透明支持体上に塗布して上記の分散剤、多官能モノマーや多官能オリゴマーと架橋反応、又は、重合反応させることにより形成することができる。

【0074】

アミノ基または四級アンモニウム基を有するモノマーは、塗布組成物の中で無機微粒子の分散助剤として機能する。さらに、塗布後、分散剤、多官能モノマーや多官能オリゴマーと架橋反応、又は、重合反応させてバインダーとすることで高屈折率層における無機微粒子の良好な分散性を維持し、物理強度、耐薬品性、耐候性に優れた高屈折率層を作製することが出来る。

【0075】

アミノ基または四級アンモニウム基を有する好ましいモノマーとしては、N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルアリルアンモニウムクロライドなどがあげられる。

アミノ基または四級アンモニウム基を有するモノマーの分散剤に対する使用量は、1～40質量%であることが好ましく、さらに好ましくは3～30質量%、特に好ましくは3～20質量%である。高屈折率層の塗布と同時に塗布後に、架橋又は重合反応によってバインダーを形成すれば、高屈折率層の塗布前にこれらのモノマーを有効に機能させることができる。

【0076】

架橋又は重合しているバインダーは、ポリマーの主鎖が架橋又は重合している構造を有する。ポリマーの主鎖の例には、ポリオレフィン（飽和炭化水素）、ポリエーテル、ポリウレア、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミン、ポリアミドおよびメラミン樹脂が含まれる。ポリオレフィン主鎖、ポリエーテル主鎖およびポリウレア主鎖が好ましく、ポリオレフィン主鎖およびポリエーテル主鎖がさらに好ましく、ポリオレフィン主鎖が最も好ましい。

【0077】

ポリオレフィン主鎖は、飽和炭化水素からなる。ポリオレフィン主鎖は、例えば、不飽和重合性基の付加重合反応により得られる。ポリエーテル主鎖は、エーテル結合（-O-）によって繰り返し単位が結合している。ポリエーテル主鎖は、例えば、エポキシ基の開環重合反応により得られる。ポリウレア主鎖は、ウレア結合（-NH-CO-NH-）によって、繰り返し単位が結合している。ポリウレア主鎖は、例えば、イソシアネート基とアミノ基との縮重合反応により得られる。ポリウレタン主鎖は、ウレタン結合（-NH-CO-O-）によって、繰り返し単位が結合している。ポリウレタン主鎖は、例えば、イソシアネート基と、水酸基（N-メチロール基を含む）との縮重合反応により得られる。ポリエステル主鎖は、エステル結合（-CO-O-）によって、繰り返し単位が結合している。ポリエステル主鎖は、例えば、カルボキシル基（酸ハライド基を含む）と水酸基（

N-メチロール基を含む)との縮重合反応により得られる。ポリアミン主鎖は、イミノ結合(-NH-)によって、繰り返し単位が結合している。ポリアミン主鎖は、例えば、エチレンイミン基の開環重合反応により得られる。ポリアミド主鎖は、アミド結合(-NH-CO-)によって、繰り返し単位が結合している。ポリアミド主鎖は、例えば、イソシアネート基とカルボキシル基(酸ハライド基を含む)との反応により得られる。メラミン樹脂主鎖は、例えば、トリアジン基(例、メラミン)とアルデヒド(例、ホルムアルデヒド)との縮重合反応により得られる。なお、メラミン樹脂は、主鎖そのものが架橋又は重合構造を有する。

【0078】

アニオン性基は、連結基を介してバインダーの側鎖として、主鎖に結合していることが好ましい。

アニオン性基とバインダーの主鎖とを結合する連結基は、-CO-、-O-、アルキレン基、アリーレン基、およびこれらの組み合わせから選ばれる二価の基であることが好ましい。架橋又は重合構造は、二つ以上の主鎖を化学的に結合(好ましくは共有結合)する。架橋又は重合構造は、三つ以上の主鎖を共有結合することが好ましい。架橋又は重合構造は、-CO-、-O-、-S-、窒素原子、リン原子、脂肪族残基、芳香族残基およびこれらの組み合わせから選ばれる二価以上の基からなることが好ましい。

【0079】

バインダーは、アニオン性基を有する繰り返し単位と、架橋又は重合構造を有する繰り返し単位とを有するコポリマーであることが好ましい。コポリマー中のアニオン性基を有する繰り返し単位の割合は、2~96mol%であることが好ましく、4~94mol%であることがさらに好ましく、6~92mol%であることが最も好ましい。繰り返し単位は、二以上のアニオン性基を有していてもよい。コポリマー中の架橋又は重合構造を有する繰り返し単位の割合は、4~98mol%であることが好ましく、6~96mol%であることがさらに好ましく、8~94mol%であることが最も好ましい。

【0080】

バインダーの繰り返し単位は、アニオン性基と架橋又は重合構造の双方を有していてもよい。バインダーには、その他の繰り返し単位(アニオン性基も架橋又は重合構造もない繰り返し単位)が含まれていてもよい。

その他の繰り返し単位としては、シラノール基、アミノ基または四級アンモニウム基を有する繰り返し単位が好ましい。

【0081】

シラノール基を有する繰り返し単位では、シラノール基は、バインダーの主鎖に直接結合させるか、あるいは連結基を介して主鎖に結合させる。シラノール基は、連結基を介して側鎖として、主鎖に結合させることが好ましい。シラノール基とバインダーの主鎖とを結合する連結基は、-CO-、-O-、アルキレン基、アリーレン基、およびこれらの組み合わせから選ばれる二価の基であることが好ましい。バインダーが、シラノール基を有する繰り返し単位を含む場合、その割合は、2~98mol%であることが好ましく、4~96mol%であることがさらに好ましく、6~94mol%であることが最も好ましい。

【0082】

アミノ基または四級アンモニウム基を有する繰り返し単位では、アミノ基または四級アンモニウム基は、バインダーの主鎖に直接結合させるか、あるいは連結基を介して主鎖に結合させる。アミノ基または四級アンモニウム基は、連結基を介して側鎖として、主鎖に結合させることが好ましい。アミノ基または四級アンモニウム基は、二級アミノ基、三級アミノ基または四級アンモニウム基であることが好ましく、三級アミノ基または四級アンモニウム基であることがさらに好ましい。二級アミノ基、三級アミノ基または四級アンモニウム基の窒素原子に結合する基は、アルキル基であることが好ましく、炭素原子数が1~12のアルキル基であることが好ましく、炭素原子数が1~6のアルキル基であることがさらに好ましい。四級アンモニウム基の対イオンは、ハライドイオンであることが好ま

しい。アミノ基または四級アンモニウム基とバインダーの主鎖とを結合する連結基は、 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、アルキレン基、アリーレン基、およびこれらの組み合わせから選ばれる二価の基であることが好ましい。バインダーが、アミノ基または四級アンモニウム基を有する繰り返し単位を含む場合、その割合は、0.1~32mol%であることが好ましく、0.5~30mol%であることがさらに好ましく、1~28mol%であることが最も好ましい。

【0083】

なお、シラノール基、及び、アミノ基、四級アンモニウム基は、アニオン性基を有する繰り返し単位あるいは架橋又は重合構造を有する繰り返し単位に含まれていても、同様の効果が得られる。

架橋又は重合しているバインダーは、高屈折率層形成用の塗布組成物を透明支持体上に塗布して、塗布と同時または塗布後に、架橋又は重合反応によって形成することが好ましい。

【0084】

無機微粒子は高屈折率層の屈折率を制御する効果と共に、硬化収縮を抑える機能がある。

高屈折率層の中において、無機微粒子はなるべく微細に分散されていることが好ましく、質量平均径は1~200nmである。高屈折率層中の無機微粒子の質量平均径は、5~150nmであることが好ましく、10~100nmであることがさらに好ましく、10~80nmであることが最も好ましい。

無機微粒子を200nm以下に微細化することで透明性を損なわない高屈折率層を形成できる。

【0085】

高屈折率層における無機微粒子の含有量は、高屈折率層の質量に対し10~90質量%であることが好ましく、より好ましくは15~80質量%、特に好ましくは15~75質量%である。無機微粒子は高屈折率層内で二種類以上を併用してもよい。

高屈折率層の上に低屈折率層を有する場合、高屈折率層の屈折率は透明支持体の屈折率より高いことが好ましい。

高屈折率層に、芳香環を含む電離放射線硬化性化合物、フッ素以外のハロゲン化元素（例えば、Br, I, Cl等）を含む電離放射線硬化性化合物、S, N, P等の原子を含む電離放射線硬化性化合物などの架橋又は重合反応で得られるバインダーも好ましく用いることができる。

高屈折率層の上に低屈折率層を構築して、反射防止フィルムを作製するためには、高屈折率層の屈折率は1.55~2.40であることが好ましく、より好ましくは1.60~2.20、更に好ましくは、1.65~2.10、最も好ましくは1.80~2.00である。

【0086】

高屈折率層には、前記の成分（無機微粒子、重合開始剤、光増感剤など）以外に、樹脂、界面活性剤、帯電防止剤、カップリング剤、増粘剤、着色防止剤、着色剤（顔料、染料）、消泡剤、レベリング剤、難燃剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、接着付与剤、重合禁止剤、酸化防止剤、表面改質剤、導電性の金属微粒子、などを添加することもできる。

また、高屈折率層は、後述する平均粒径0.2~10μmの粒子を含有させて防眩機能を付与した防眩層を兼ねることもできる。

高屈折率層の膜厚は用途により適切に設計することができる。高屈折率層を後述する光学干渉層として用いる場合、30~200nmが好ましく、より好ましくは50~170nm、特に好ましくは60~150nmである。高屈折率層がハードコート層を兼ねる場合、0.5~10μmが好ましく、より好ましくは1~7μm、特に好ましくは2~5μmである。

【0087】

高屈折率層の形成において、電離放射線硬化性化合物の架橋反応、又は、重合反応は、

酸素濃度が10体積%以下の雰囲気で実施することが好ましい。

高屈折率層を酸素濃度が10体積%以下の雰囲気で形成することにより、高屈折率層の物理強度、耐薬品性、耐候性、更には、高屈折率層と高屈折率層と隣接する層との接着性を改良することができる。

好ましくは酸素濃度が6体積%以下の雰囲気で電離放射線硬化性化合物の架橋反応、又は、重合反応により形成することであり、更に好ましくは酸素濃度が4体積%以下、特に好ましくは酸素濃度が2体積%以下、最も好ましくは1体積%以下である。

【0088】

酸素濃度を10体積%以下にする手法としては、大気（窒素濃度約79体積%、酸素濃度約21体積%）を別の気体で置換することが好ましく、特に好ましくは窒素で置換（窒素バージ）することである。

高屈折率層の好ましい塗布溶媒としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサンである。

塗布溶媒は、ケトン系溶媒以外の溶媒を含んでいてもよい。例えば、アルコール（例、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ベンジルアルコール）、エステル（例、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、蟻酸ブチル）、脂肪族炭化水素（例、ヘキサン、シクロヘキサン）、ハロゲン化炭化水素（例、メチレンクロライド、クロロホルム、四塩化炭素）、芳香族炭化水素（例、ベンゼン、トルエン、キシレン）、アミド（例、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヌメチルピロリドン）、エーテル（例、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラハイドロフラン）、エーテルアルコール（例、1-メトキシ-2-プロパンオール）が含まれる。

【0089】

塗布溶媒には、ケトン系溶媒の含有量が塗布組成物に含まれる全溶媒の10質量%以上であることが好ましい。好ましくは30質量%以上、さらに好ましくは60質量%以上である。

高屈折率層の強度は、JIS K5400に従う鉛筆硬度試験で、H以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。

また、JIS K5400に従うテーバー試験で、試験前後の試験片の摩耗量が少ないほど好ましい。

高屈折率層のヘイズは、防眩機能を付与する粒子を含有しない場合、低いほど好ましい。5%以下であることが好ましく、さらに好ましくは3%以下、特に好ましくは1%以下である。

高屈折率層は、前記透明支持体上に直接、又は、他の層を介して構築することが好ましい。

【0090】

[低屈折率層]

本発明の反射防止フィルムの低屈折率層は、含フッ素ビニルモノマーから導かれる繰返し単位および側鎖に（メタ）アクリロイル基を有する繰返し単位を必須の構成成分とする共重合体の硬化皮膜によって形成される。該共重合体由来の成分は皮膜固形分の70質量%以上を占めることが好ましく、80質量%以上を占めることがより好ましく、90質量%以上を占めることが特に好ましい。低屈折率化と皮膜硬度の両立、および相溶性の観点からは多官能（メタ）アクリレート等の硬化剤を添加する形態は好ましくない。

【0091】

低屈折率層の屈折率は、1.20～1.49であることが好ましく、1.20～1.45であることがより好ましく、1.20～1.44であることが特に好ましい。

低屈折率層の厚さは、50～400nmであることが好ましく、50～200nmであることがさらに好ましい。低屈折率層のヘイズは、3%以下であることが好ましく、2%以下であることがさらに好ましく、1%以下であることが最も好ましい。具体的な低屈折率層の強度は、1kg荷重の鉛筆硬度試験でH以上であることが好ましく、2H以上であ

ことがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。

また、反射防止フィルムの防汚性能を改良するために、表面の水に対する接触角が90°以上であることが好ましい。更に好ましくは95°以上であり、特に好ましくは100°以上である。

【0092】

以下に本発明の低屈性率層に用いられる共重合体について説明する。

含フッ素ビニルモノマーとしてはフルオロオレフィン類（例えばフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン等）、（メタ）アクリル酸の部分または完全フッ素化アルキルエステル誘導体類（例えばビスコート6FM（商品名、大阪有機化学製）やM-2020（商品名、ダイキン製）等）、完全または部分フッ素化ビニルエーテル類等が挙げられるが、好ましくはパーカーフルオロオレフィン類であり、屈折率、溶解性、透明性、入手性等の観点から特に好ましくはヘキサフルオロプロピレンである。これらの含フッ素ビニルモノマーの組成比を上げれば屈折率を下げることができるが、皮膜強度は低下する。本発明では共重合体のフッ素含率が20～60質量%となるように含フッ素ビニルモノマーを導入することが好ましく、より好ましくは25～55質量%の場合であり、特に好ましくは30～50質量%の場合である。

【0093】

本発明の共重合体は側鎖に（メタ）アクリロイル基を有する繰返し単位を必須の構成成分として有する。共重合体への（メタ）アクリロイル基の導入法は特に限定されるものではないが、例えば、（1）水酸基、アミノ基等の求核基を有するポリマーを合成した後に、（メタ）アクリル酸クロリド、（メタ）アクリル酸無水物、（メタ）アクリル酸とメタシスルホン酸の混合酸無水物等を作用させる方法、（2）上記求核基を有するポリマーに、硫酸等の触媒存在下、（メタ）アクリル酸を作用させる方法、（3）上記求核基を有するポリマーにメタクリロイルオキシプロピルイソシアネート等のイソシアネート基と（メタ）アクリロイル基を併せ持つ化合物を作用させる方法、（4）エポキシ基を有するポリマーを合成した後に（メタ）アクリル酸を作用させる方法、（5）カルボキシル基を有するポリマーにグリシジルメタクリレート等のエポキシ基と（メタ）アクリロイル基を併せ持つ化合物を作用させる方法、（6）3-クロロプロピオン酸エステル部位を有するビニルモノマーを重合させた後で脱塩化水素を行う方法などが挙げられる。これらの中で本発明では特に水酸基を含有するポリマーに対して（1）または（2）の手法によって（メタ）アクリロイル基を導入することが好ましい。

【0094】

これらの（メタ）アクリロイル基含有繰返し単位の組成比を高めれば皮膜強度は向上するが屈折率も高くなる。含フッ素ビニルモノマーから導かれる繰返し単位の種類によっても異なるが、一般に（メタ）アクリロイル基含有繰返し単位は5～90質量%を占めることが好ましく、30～70質量%を占めることがより好ましく、40～60質量%を占めることが特に好ましい。

【0095】

本発明に有用な共重合体では上記含フッ素ビニルモノマーから導かれる繰返し単位および側鎖に（メタ）アクリロイル基を有する繰返し単位以外に、基材への密着性、ポリマーのTg（皮膜硬度に寄与する）、溶剤への溶解性、透明性、滑り性、防塵・防汚性等種々の観点から適宜他のビニルモノマーを共重合することもできる。これらのビニルモノマーは目的に応じて複数を組み合わせてもよく、合計で共重合体中の0～65mol%の範囲で導入されていることが好ましく、0～40mol%の範囲であることがより好ましく、0～30mol%の範囲であることが特に好ましい。

【0096】

併用可能なビニルモノマー単位には特に限定ではなく、例えばオレフィン類（エチレン、プロピレン、イソブレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等）、アクリル酸エステル類（アクリル酸メチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシル

、アクリル酸2-ヒドロキシエチル)、メタクリル酸エステル類(メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル等)、スチレン誘導体(スチレン、p-ヒドロキシメチルスチレン、p-メトキシスチレン等)、ビニルエーテル類(メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、シクロヘキシリビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル等)、ビニルエステル類(酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、桂皮酸ビニル等)、不飽和カルボン酸類(アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸等)、アクリルアミド類(N,N-ジメチルアクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-シクロヘキシリルアクリルアミド等)、メタクリルアミド類(N,N-ジメチルメタクリルアミド)、アクリロニトリル等を挙げることができる。

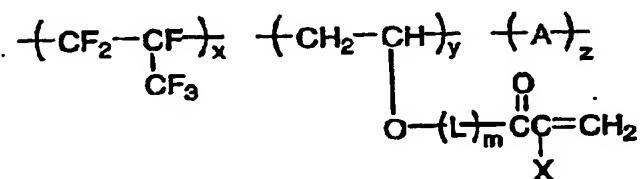
[0097]

本発明に用いられる共重合体の好ましい形態として一般式(1)のものが挙げられる。

[0098]

【化 1 3】

一般式 1



[0099]

一般式(1)中、Lは炭素数1～10の連結基を表し、mは0または1を表す。Xは水素原子またはメチル基を表す。Aは任意のビニルモノマーから導かれる繰返し単位を表し、单一成分であっても複数の成分で構成されていても良い。x、y、zはそれぞれの構成成分のモル%を表し $30 \leq x \leq 60$ 、 $5 \leq y \leq 70$ 、 $0 \leq z \leq 65$ を満たす値を表す。

[0100]

一般式(1)中、Lは炭素数1～10の連結基を表し、より好ましくは炭素数1～6の連結基であり、特に好ましくは2～4の連結基であり、直鎖であっても分岐構造を有していてもよく、環構造を有していてもよく、O、N、Sから選ばれるヘテロ原子を有しても良い。

好ましい例としては、 $*-(CH_2)_2-0-**$, $*-(CH_2)_2-NH-**$, $*-(CH_2)_4-0-**$, $*-(CH_2)_6-0-**$, $*-(CH_2)_2-0-(CH_2)_2-0-**$, $*-CONH-(CH_2)_3-0-**$, $*-CH_2 CH(OH) CH_2-0-**$, $*-CH_2 CH_2 CO NH(CH_2)_3-0-**$ (*はポリマー主鎖側の連結部位を表し、**は(メタ)アクリロイル基側の連結部位を表す。) 等が挙げられる。mは0または1を表わす。

【0101】

一般式(1)中、Xは水素原子またはメチル基を表す。硬化反応性の観点から、より好ましくは水素原子である。

[0102]

一般式(1)中、Aは任意のビニルモノマーから導かれる繰返し単位を表わし、ヘキサフルオロプロピレンと共に重合可能な单量体の構成成分であれば特に制限はなく、基材への密着性、ポリマーの T_g (皮膜硬度に寄与する)、溶剤への溶解性、透明性、滑り性、防塵・防汚性等種々の観点から適宜選択することができ、目的に応じて单一あるいは複数のビニルモノマーによって構成されていても良い。

[0 1 0 3]

好ましい例としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*t*-ブチルビニルエーテル、シクロヘキシリビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、グリシジルビニルエーテル、

アリルビニルエーテル等のビニルエーテル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジルメタアクリレート、アリル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等の(メタ)アクリレート類、スチレン、p-ヒドロキシメチルスチレン等のスチレン誘導体、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸およびその誘導体等を挙げができるが、より好ましくはビニルエーテル誘導体、ビニルエステル誘導体であり、特に好ましくはビニルエーテル誘導体である。

【0104】

x、y、zはそれぞれの構成成分のモル%を表わし、 $30 \leq x \leq 60$ 、 $5 \leq y \leq 70$ 、 $0 \leq z \leq 65$ を満たす値を表す。好ましくは、 $35 \leq x \leq 55$ 、 $30 \leq y \leq 60$ 、 $0 \leq z \leq 20$ の場合であり、特に好ましくは $40 \leq x \leq 55$ 、 $40 \leq y \leq 55$ 、 $0 \leq z \leq 10$ の場合である。

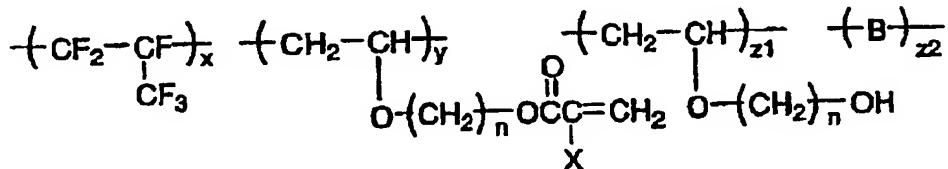
【0105】

本発明に用いられる共重合体の特に好ましい形態として一般式(2)が挙げられる。

【0106】

【化14】

一般式2



【0107】

一般式(2)中、X、x、yはそれぞれ一般式(1)の説明と同じである。Bは任意のビニルモノマーから導かれる繰返し単位を表し、单一成分であっても複数の成分で構成されていても良い。z1およびz2はそれぞれの構成成分のモル%を表し、 $0 \leq z1 \leq 65$ 、 $0 \leq z2 \leq 65$ を満たす値を表す。nは $2 \leq n \leq 10$ を満たす整数を表す。

【0108】

一般式(2)においてX、x、yは一般式(1)と同じ意味を表わし、好ましい範囲も同じである。

nは $2 \leq n \leq 10$ の整数を表わし、 $2 \leq n \leq 6$ であることが好ましく、 $2 \leq n \leq 4$ であることが特に好ましい。

Bは任意のビニルモノマーから導かれる繰返し単位を表わし、单一組成であっても複数の組成によって構成されていても良い。例としては、前記一般式(1)におけるAの例として説明したものが当てはまる。

Z1およびZ2はそれぞれの繰返し単位のmol%を表わし、 $0 \leq z1 \leq 65$ 、 $0 \leq z2 \leq 65$ を満たす値を表わす。それぞれ $0 \leq z1 \leq 30$ 、 $0 \leq z2 \leq 10$ であることが好ましく、 $0 \leq z1 \leq 10$ 、 $0 \leq z2 \leq 5$ であることが特に好ましい。

【0109】

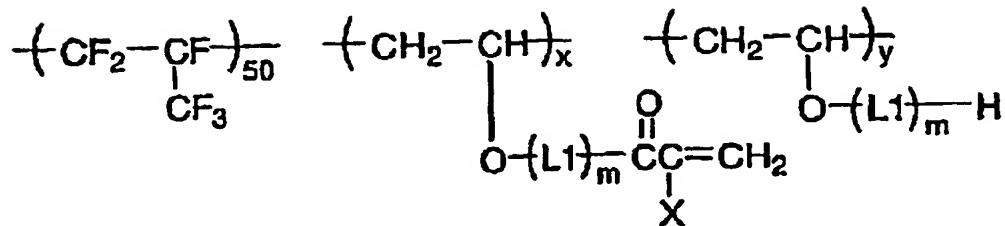
一般式(1)又は(2)で表わされる共重合体は、例えば、ヘキサフルオロプロピレン成分とヒドロキシアルキルビニルエーテル成分とを含んでなる共重合体に前記のいずれかの手法により(メタ)アクリロイル基を導入することにより合成できる。

【0110】

以下に本発明で有用な共重合体の好ましい例を示すが本発明はこれらに限定されるものではない。

【0111】

【化 1 5】

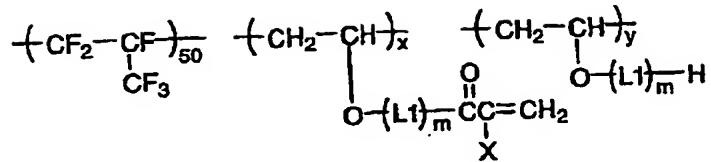


	x	y	m	L1	x
P-1	50	0	1	*-CH ₂ CH ₂ O-**	H
P-2	50	0	1	*-CH ₂ CH ₂ O-**	CH ₃
P-3	45	5	1	*-CH ₂ CH ₂ O-**	H
P-4	40	10	1	*-CH ₂ CH ₂ O-**	H
P-5	30	20	1	*-CH ₂ CH ₂ O-**	H
P-6	20	30	1	*-CH ₂ CH ₂ O-**	H
P-7	50	0	0	—	H
P-8	50	0	1	*-C ₄ H ₈ O-**	H
P-9	50	0	1	*-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ O-**	H
P-10	50	0	1	*-  -O-**	H

* はポリマー主鎖側、** は(メタ)アクリロイル基側を表す

[0 1 1 2]

【化 1 6】

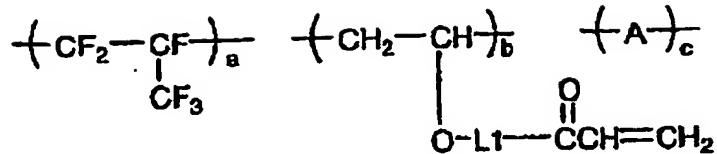


	x	y	n	L1	x
P-11	50	0	1	*-CH ₂ CH ₂ NH-**	H
P-12	50	0	1	*-CH ₂ CH ₂ O ⁺ CNHCH ₂ CH ₂ CH ₂ O-**	H
P-13	50	0	1	*-CH ₂ CH ₂ O ⁺ CNHCH ₂ CH ₂ CH ₂ O-**	CH ₃
P-14	50	0	1	*-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O ⁺ CNHCH ₂ CH ₂ CH ₂ O-**	CH ₃
P-15	50	0	1	*-CH ₂ CH(OH)CH ₂ O-**	H
P-16	50	0	1	*-CH ₂ CHO-**	H
				CH ₂ OH	
P-17	50	0	1	*-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ -CH(OH)CH ₂ O-**	H
P-18	50	0	1	*-CH ₂ OCH ₂ CH(OH)-CH ₂ O-**	CH ₃
P-19	50	0	1	*-CH ₂ OCH ₂ CH(OH)-O-**	CH ₃
				CH ₂ OH	
P-20	40	10	1	*-CH ₂ CH ₂ O-**	CH ₃

* はポリマー主鎖側、** は(メタ)アクリロイル基側を表す

[0 1 1 3]

【化 17】

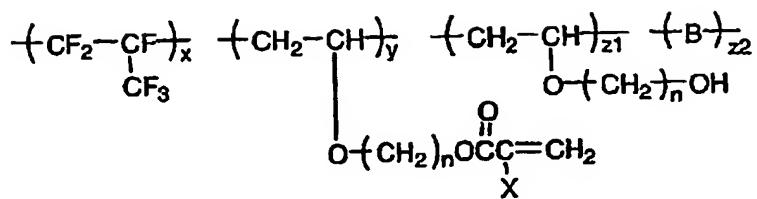


まはポリマー主鎖側、

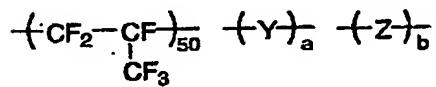
* は アクリロイル基側を表す

[0 1 1 4]

【化18】



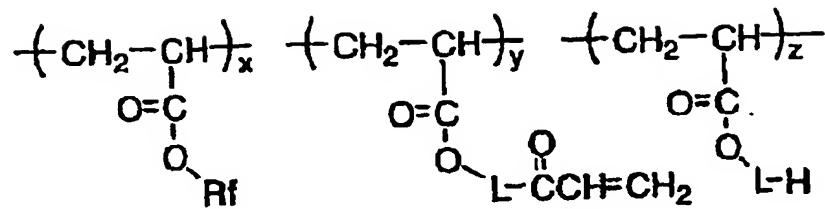
	x	y	z1	z2	n	X	B
P-29	50	40	5	5	2	H	$-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\text{CH}}}-$
P-30	50	35	5	10	2	H	$-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}(\text{CH}_3)_3}{\text{CH}}}-$
P-31	40	40	10	10	4	CH ₃	$-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{CH}}}-$



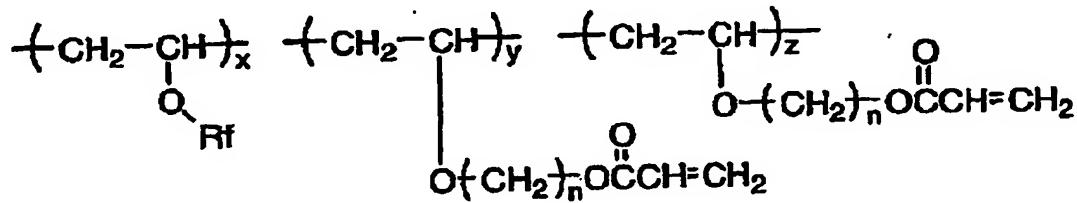
	a	b	Y	Z
P-32	45	5	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}- \\ \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OCC}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}- \\ \\ \text{COOH} \end{array}$
P-33	40	10	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OCC}=\text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{O} \end{array}$

【0115】

【化19】



	x	y	z	Rf	L
P-34	60	40	0	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}-n$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$
P-35	60	30	10	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{H}-n$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$
P-36	40	60	0	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{12}\text{H}$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$



	x	y	z	n	Rf
P-37	50	50	0	2	$-\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{H}-n$
P-38	40	55	5	2	$-\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{H}-n$
P-39	30	70	0	4	$-\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}-n$
P-40	60	40	0	2	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{16}\text{H}-n$

【0116】

本発明に用いられる共重合体の合成は、種々の重合方法、例えば溶液重合、沈殿重合、懸濁重合、沈殿重合、塊状重合、乳化重合によって水酸基含有重合体等の前駆体を合成した後、前記高分子反応によって（メタ）アクリロイル基を導入することにより行なうことができる。重合反応は回分式、半連続式、連続式等の公知の操作で行なうことができる。

【0117】

重合の開始方法はラジカル開始剤を用いる方法、光または放射線を照射する方法等がある。これらの重合方法、重合の開始方法は、例えば鶴田禎二「高分子合成方法」改定版（日刊工業新聞社刊、1971）や大津隆行、木下雅悦共著「高分子合成の実験法」化学同人、昭和47年刊、124～154頁に記載されている。

【0118】

上記重合方法のうち、特にラジカル開始剤を用いた溶液重合法が好ましい。溶液重合法で用いられる溶剤は、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ベンゼン、トルエン、アセトニトリル、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン、メタノール、エタノール、1-ブロパノール、2-ブロパノール、1-ブタノールのような種々の有機溶剤の単独あるいは2種以上の混合物でも良いし、水との混合溶媒としても良い。

【0119】

重合温度は生成するポリマーの分子量、開始剤の種類などと関連して設定する必要があり0℃以下から100℃以上まで可能であるが、50～100℃の範囲で重合を行なうことが好ましい。

【0120】

反応圧力は、適宜選定可能であるが、通常は、1～100kg/cm²、特に、1～30kg/cm²程度が望ましい。反応時間は、5～30時間程度である。

【0121】

得られたポリマーの再沈殿溶媒としては、イソプロパノール、ヘキサン、メタノール等が好ましい。

【0122】

本発明の低屈折率層形成組成物は、通常、液の形態をとり前記共重合体を必須の構成成分とし、必要に応じて各種添加剤およびラジカル重合開始剤を適当な溶剤に溶解して作製される。この際固形分の濃度は、用途に応じて適宜選択されるが一般的には0.01～60質量%程度であり、好ましくは0.5～50質量%、特に好ましくは1%～20質量%程度である。

【0123】

前記したとおり、低屈折率層の皮膜硬度の観点からは硬化剤等の添加剤を添加することは必ずしも有利ではないが、高屈折率層との界面密着性等の観点から、多官能（メタ）アクリレート化合物、多官能エポキシ化合物、ポリイソシアネート化合物、アミノプラスチック、多塩基酸またはその無水物等の硬化剤、あるいはシリカ等の無機微粒子を少量添加することもできる。これらを添加する場合には低屈折率層皮膜の全固形分に対して0～30質量%の範囲であることが好ましく、0～20質量%の範囲であることがより好ましく、0～10質量%の範囲であることが特に好ましい。

【0124】

また、防汚性、耐水性、耐薬品性、滑り性等の特性を付与する目的で、公知のシリコーン系あるいはフッ素系の防汚剤、滑り剤等を適宜添加することもできる。これらの添加剤を添加する場合には低屈折率層全固形分の0～20質量%の範囲で添加されることが好ましく、より好ましくは0～10質量%の範囲で添加される場合であり、特に好ましくは0～5質量%の場合である。

【0125】

ラジカル重合開始剤としては熱の作用によりラジカルを発生するもの、あるいは光の作用によりラジカルを発生するもののいずれの形態も可能である。

【0126】

熱の作用によりラジカル重合を開始する化合物としては、有機あるいは無機過酸化物、有機アゾ及びジアゾ化合物等を用いることができる。

具体的には、有機過酸化物として過酸化ベンゾイル、過酸化ハロゲンベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化アセチル、過酸化ジブチル、クメンヒドロペルオキシド、ブチルヒドロペルオキシド、無機過酸化物として、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等、アゾ化合物として2-アゾービス-2-イソブチロニトリル、2-アゾービス-2-ブロピオニトリル、2-アゾービス-2-クロヘキサンジニトリル等、ジアゾ化合物としてジアゾアミノベンゼン、p-ニトロベンゼンジアゾニウム等を挙げることができる。

【0127】

光の作用によりラジカル重合を開始する化合物を使用する場合は、活性エネルギー線の照射によって皮膜の硬化が行われる。

このような光ラジカル重合開始剤の例としては、アセトフェノン類、ベンゾイン類、ベンゾフェノン類、ホスフィンオキシド類、ケタール類、アントラキノン類、チオキサントン類、アゾ化合物、過酸化物類、2, 3-ジアルキルジオン化合物類、ジスルフィド化合物類、フルオロアミン化合物類や芳香族スルホニウム類がある。アセトフェノン類の例には、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアセトフェノン、1-ヒドロキシジメチルフェニルケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-4-メチルチオ-2-モルフォリノプロピオフェノンおよび2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノンが含まれる。ベンゾイン類の例には、ベンゾインベンゼンスルホン酸エステル、ベンゾイントルエンスルホン酸エステル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテルおよびベンゾインイソプロピルエーテルが含まれる。ベンゾフェノン類の例には、ベンゾフェノン、2, 4-ジクロロベンゾフェノン、4, 4-ジクロロベンゾフェノンおよびp-クロロベンゾフェノンが含まれる。ホスフィンオキシド類の例には、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルオクタジンオキシドが含まれる。これらの光ラジカル重合開始剤と併用して増感色素も好ましく用いることができる。

【0128】

熱または光の作用によってラジカル重合を開始する化合物の添加量としては、炭素-炭素二重結合の重合を開始できる量であれば良いが、一般的には低屈折率層形成組成物中の全固形分に対して0.1~1.5質量%が好ましく、より好ましくは0.5~1.0質量%であり、特に好ましくは2~5質量%の場合である。

【0129】

低屈折率層塗布液組成物に含まれる溶剤としては、含フッ素共重合体を含む組成物が沈殿を生じることなく、均一に溶解または分散されるものであれば特に制限はなく2種類以上の溶剤を併用することもできる。好ましい例としては、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等）、エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチル等）、エーテル類（テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン等）、アルコール類（メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、エチレングリコール、等）、芳香族炭化水素類（トルエン、キシレン等）、水などを挙げることができる。

【0130】

低屈折率層は、含フッ素化合物以外に充填剤（例えば、無機微粒子や有機微粒子等）、シランカップリング剤、滑り剤（ジメチルシリコーンなどのシリコーン化合物等）、界面活性剤等を含有することができる。特に、無機微粒子、シランカップリング剤、滑り剤を含有することが好ましい。

【0131】

無機微粒子としては、二酸化珪素（シリカ）、含フッ素粒子（フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化バリウム）などが好ましい。特に好ましいには二酸化珪素（シリカ）である。無機微粒子の一次粒子の質量平均径は、1~150nmであることが好ましく、1~100nmであることがさらに好ましく、1~80nmであることが最も好ましい。最外層において無機微粒子は、より微細に分散されていることが好ましい。無機微粒子の形状は米粒状、球形状、立方体状、紡錘形状、短纖維状、リング状、あるいは不定形状であることが好ましい。

【0132】

シランカップリング剤としては、前記一般式Aで表される化合物、及び、又は、その誘導体化合物を用いることができる。好ましいのは、水酸基、メルカプト基、カルボキシル基、エポキシ基、アルキル基、アルコキシリル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基を含有するシランカップリング剤であり、特に好ましいのはエポキシ基、重合性のアシルオキシ基（（メタ）アクリロイル）、重合性のアシルアミノ基（アクリルアミノ、メタクリ

ルアミノ）を含有するシランカップリング剤である。

【0133】

一般式Aで表される化合物で特に好ましいのは、架橋又は重合性官能基として（メタ）アクリロイル基を有する化合物であり、例えば、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

滑り剤としては、ジメチルシリコーン、及びポリシロキサンセグメントが導入された含フッ素化合物が好ましい。

【0134】

低屈折率層は、含フッ素化合物、その他所望により含有される任意成分を溶解あるいは分散させた塗布組成物を塗布と同時、または塗布後に光照射、電子線ビーム照射や加熱することによる架橋反応、又は、重合反応により形成することが好ましい。

特に、低屈折率層が電離放射線硬化性の化合物の架橋反応、又は、重合反応により形成される場合、架橋反応、又は、重合反応は酸素濃度が10体積%以下の雰囲気で実施することが好ましい。酸素濃度が10体積%以下の雰囲気で形成することにより、物理強度、耐薬品性に優れた最外層を得ることができる。

好ましくは酸素濃度が6体積%以下であり、更に好ましくは酸素濃度が4体積%以下、特に好ましくは酸素濃度が2体積%以下、最も好ましくは1体積%以下である。

【0135】

酸素濃度を10体積%以下にする手法としては、大気（窒素濃度約79体積%、酸素濃度約21体積%）を別の気体で置換することが好ましく、特に好ましくは窒素で置換（窒素バージ）することである。

【0136】

【ハードコート層】

本発明の反射フィルムのハードコート層は、反射防止フィルムに物理強度を付与するために、透明支持体の表面に設ける。特に、透明支持体と前記高屈折率層の間に設けることが好ましい。

ハードコート層は、電離放射線硬化性化合物の架橋反応、又は、重合反応により形成されることが好ましい。例えば、電離放射線硬化性の多官能モノマーや多官能オリゴマーを含む塗布組成物を透明支持体上に塗布し、多官能モノマーや多官能オリゴマーを架橋反応、又は、重合反応させることにより形成することができる。

電離放射線硬化性の多官能モノマーや多官能オリゴマーの官能基としては、光、電子線、放射線重合性のものが好ましく、中でも光重合性官能基が好ましい。

光重合性官能基としては、（メタ）アクリロイル基、ビニル基、スチリル基、アリル基等の不飽和の重合性官能基等が挙げられ、中でも、（メタ）アクリロイル基が好ましい。

【0137】

光重合性官能基を有する光重合性多官能モノマーの具体例としては、高屈折率層で例示したものが挙げられ、光重合開始剤、光増感剤を用いて重合することが好ましい。光重合反応は、ハードコート層の塗布および乾燥後、紫外線照射により行うことが好ましい。

ハードコート層は、前記物理強度の付与のために平均粒径0.001～0.1μmの無機微粒子を添加することが好ましい。

無機粒子の具体例としては、二酸化珪素、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、酸化錫、ITO、酸化亜鉛、炭酸カルシウムなどの粒子が挙げられる。バインダーとの屈折率差が小さいほど光の散乱が低減されることから、二酸化珪素、酸化アルミニウムが好ましく用いられる。

添加量としては、5～50質量パーセント程度が好ましく、多すぎると脆性が不足し、少なすぎると無機微粒子添加の効果が不足する。

【0138】

ハードコート層は、用途に応じて脆性の付与のために重量平均分子量が500以上のオリゴマーおよび／またはポリマーを添加することが好ましい。

オリゴマー、ポリマーとしては、（メタ）アクリレート系、セルロース系、スチレン系

の重合体や、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート等が挙げられる。好ましくは、側鎖に官能基を有するポリ（グリシジル（メタ）アクリレート）やポリ（アリル（メタ）アクリレート）等が挙げられる。

【0139】

ハードコート層におけるオリゴマーおよび／またはポリマーの含有量は、ハードコート層の全質量に対し5～50質量%であることが好ましく、より好ましくは15～40質量%、特に好ましくは20～30質量%である。

前記したように、高屈折率層はハードコート層を兼ねることができる。高屈折率層がハードコート層を兼ねる場合、高屈折率層で記載した手法を用いて高い屈折率を有する無機微粒子を微細に分散してハードコート層に含有させて形成することが好ましい。

【0140】

ハードコート層は、さらに後述する平均粒径0.2～10μmの粒子を含有させて防眩機能を付与した防眩層を兼ねることもできる。

ハードコート層の膜厚は用途により適切に設計することができる。ハードコート層の膜厚は、0.2～10μmであることが好ましく、より好ましくは1～9μm、特に好ましくは5～8μmである。

【0141】

ハードコート層の強度は、JIS K5400に従う鉛筆硬度試験で、H以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。

また、JIS K5400に従うテーバー試験で、試験前後の試験片の摩耗量が少ないほど好ましい。

ハードコート層の形成において、電離放射線硬化性の化合物の架橋反応、又は、重合反応により形成される場合、架橋反応、又は、重合反応は酸素濃度が10体積%以下の雰囲気で実施することが好ましい。酸素濃度が10体積%以下の雰囲気で形成することにより、物理強度や耐薬品性に優れたハードコート層を形成することができる。

好ましくは酸素濃度が6体積%以下の雰囲気で電離放射線硬化性化合物の架橋反応、又は、重合反応により形成することであり、更に好ましくは酸素濃度が4体積%以下、特に好ましくは酸素濃度が2体積%以下、最も好ましくは1体積%以下である。

【0142】

酸素濃度を10体積%以下にする手法としては、大気（窒素濃度約79体積%、酸素濃度約21体積%）を別の気体で置換することが好ましく、特に好ましくは窒素で置換（窒素バージ）することである。

ハードコート層は、透明支持体の表面に、ハードコート層形成用の塗布組成物を塗布することで構築することが好ましい。

【0143】

塗布溶媒としては、高屈折率層で例示したケトン系溶剤であることが好ましい。ケトン系溶剤を用いることで、透明支持体（特に、トリアセチルセルロース支持体）の表面とハードコート層との接着性がさらに改良する。

特に好ましい塗布溶媒としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサンである。

塗布溶媒は、高屈折率層で例示したケトン系溶媒以外の溶媒を含んでいてもよい。

塗布溶媒には、ケトン系溶媒の含有量が塗布組成物に含まれる全溶媒の10質量%以上であることが好ましい。好ましくは30質量%以上、さらに好ましくは60質量%以上である。

【0144】

[反射防止フィルムの表面凹凸]

本発明に用いる反射防止フィルムは、高屈折率層を有する側の表面に凹凸を形成し、防眩性を付与することもできる。

防眩性は表面の平均表面粗さ（Ra）と相関している。表面の凹凸は100cm²の面

積の中からランダムに 1 mm^2 を取り出し、取り出した表面の 1 mm^2 の面積当たりに対し、平均表面粗さ(R_a)が $0.01 \sim 0.4 \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $0.03 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.05 \sim 0.25 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.07 \sim 0.2 \mu\text{m}$ である。

平均表面粗さ (R_a) に関しては、テクノコンパクトシリーズ(6)（表面粗さの測定・評価法、著者；奈良次郎、発行所；(株)総合技術センター）に記載されている。

【0145】

本発明に用いる反射防止フィルムの表面の凹と凸の形状は、原子間力顕微鏡(AFM)により評価することが出来る。

表面の凹凸の形成法としては公知の手法が用いられる。本発明では、フィルムの表面に高い圧力で凹凸の形状を有する版を押し当てる(例えば、エンボス加工)ことにより形成する手法、また、反射防止フィルム上のいずれかの層に粒子を含有させて防眩層とし、反射防止フィルムの表面に凹凸を形成する手法が好ましい。

エンボス加工により表面に凹凸を形成する方法では、公知の手法が適用できるが、特開2000-329905号に記載されている手法により凹凸を形成することが特に好ましい。

【0146】

反射防止フィルムのいずれかの層に粒子を含有させて防眩層を形成する場合、防眩層に用いる粒子としては、平均粒径が $0.2 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の粒子が好ましい。ここでいう平均粒径は、二次粒子(粒子が凝集していない場合は一次粒子)の質量平均径である。

粒子としては、無機粒子と有機粒子が挙げられる。無機粒子の具体例としては、二酸化珪素、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、酸化錫、ITO、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、カオリンおよび硫酸カルシウムなどの粒子が挙げられる。二酸化珪素、酸化アルミニウムが好ましい。

【0147】

有機粒子としては樹脂粒子が好ましい。樹脂粒子の具体例としては、シリコン樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリブロモビニリデン樹脂から作製される粒子などが挙げられる。好ましくは、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリスチレン樹脂から作製される粒子であり、特に好ましくはポリメチルメタクリレート樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ポリスチレン樹脂から作製される粒子である。

【0148】

凹凸を形成するために防眩層に用いる粒子としては、樹脂粒子であるほうが好ましい。

粒子の平均粒径は、好ましくは $0.5 \sim 7.0 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $1.0 \sim 5.0 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $1.5 \sim 4.0 \mu\text{m}$ である。

粒子の屈折率は $1.35 \sim 1.80$ があることが好ましく、より好ましくは $1.40 \sim 1.75$ 、さらに好ましくは $1.45 \sim 1.75$ である。

粒子の粒径分布は狭いほど好ましい。粒子の粒径分布を示すS値は下記式で表され、2以下であることが好ましく、さらに好ましくは1.0以下、特に好ましくは0.7以下である。

【0149】

$$S = [D(0.9) - D(0.1)] / D(0.5)$$

$D(0.1)$: 体積換算粒径の積算値の10%相当粒径

$D(0.5)$: 体積換算粒径の積算値の50%相当粒径

$D(0.9)$: 体積換算粒径の積算値の90%相当粒径

また、粒子の屈折率は特に限定されないが、防眩層の屈折率とほぼ同じである(屈折率差で 0.005 以内)か、 0.02 以上異なることが好ましい。

【0150】

粒子の屈折率と、防眩層の屈折率をほぼ同じにすることで、反射防止フィルムを画像表示面に装着したときのコントラストが改良される。

粒子の屈折率と防眩層の屈折率の間に屈折率の差を付けることで、反射防止フィルムを液晶表示面に装着したときの視認性（ギラツキ故障、視野角特性など）が改良される。

粒子の屈折率と防眩層の屈折率の間に屈折率の差を付ける場合、0.03～0.5であることが好ましく、より好ましくは0.03～0.4、特に好ましくは0.05～0.3である。

防眩性を付与する粒子は、反射防止フィルム上に構築されたいずれかの層に含有させることができ、好ましくはハードコート層、低屈折率層、高屈折率層であり、特に好ましくはハードコート層、高屈折率層である。複数の層に添加してもよい。

【0151】

[反射防止フィルムのその他の層]

より優れた反射防止性能を有する反射防止フィルムを作製するために、高屈折率層の屈折率と透明支持体の屈折率の間の屈折率を有する中屈折率層を設けることが好ましい。

中屈折率層は、本発明の高屈折率層において記載したのと同様に作製することが好ましく、屈折率の調整には皮膜中の無機微粒子の含有率を制御することで可能である。

反射防止フィルムには、以上に述べた以外の層を設けてもよい。例えば、接着層、シールド層、滑り層や帯電防止層を設けてもよい。シールド層は電磁波や赤外線を遮蔽するために設けられる。

【0152】

また、反射防止フィルムを液晶表示装置に適用する場合、視野角特性を改良する目的で、平均粒径が0.1～10μmの粒子を添加したアンダーコート層を新たに構築するか、ハードコート層中に上記粒子を添加して光散乱性ハードコート層とすることができる。粒子の平均粒径は、好ましくは0.2～5.0μm、更に好ましくは0.3～4.0μm、特に好ましくは0.5～3.5μmである。

【0153】

粒子の屈折率は1.35～1.80であることが好ましく、より好ましくは1.40～1.75、さらに好ましくは1.45～1.75である。

粒子の粒径分布は狭いほど好ましい。粒子の粒径分布を示すS値は前記式で表され、1.5以下であることが好ましく、さらに好ましくは1.0以下、特に好ましくは0.7以下である。

【0154】

また、粒子の屈折率とアンダーコート層の屈折率との屈折率の差が0.02以上であることが好ましい。より好ましくは、屈折率の差が0.03～0.5、さらに好ましくは屈折率の差が0.05～0.4、特に好ましくは屈折率の差が0.07～0.3である。

アンダーコート層に添加する粒子としては、防眩層で記載した無機粒子と有機粒子が挙げられる。

アンダーコート層は、ハードコート層と透明支持体の間に構築することが好ましい。また、ハードコート層を兼ねることもできる。

アンダーコート層に平均粒径が0.1～10μmの粒子を添加する場合、アンダーコート層のヘイズは、3～60%であることが好ましい。より好ましくは、5～50%であり、さらに好ましくは7～45%、特に好ましくは10～40%である。

【0155】

[反射防止フィルムの形成法等]

反射防止フィルムの各層は、ワイヤーバーコート法、グラビアコート、マイクログラビア法やダイコート法等の塗布方式により形成することができる。ウェット塗布量を最小化することで乾燥ムラをなくす観点でマイクログラビア法およびグラビア法が好ましく、幅方向の膜厚均一性および塗布経時での長手方向の膜厚均一性の観点で、塗布部において版胴と圧胴で支持体を均一にニップする順転グラビア法、またはブレードの塗布液掻き取り圧力が幅方向、長手方向で変動しにくい構造を有するリバースマイクログラビア法が特に好ましい。本発明の反射防止フィルムの複数の光学薄膜のうちの少なくとも2層を、1回の支持体フィルムの送り出し、各々の該光学薄膜の形成、フィルムの巻取り、の工程にて

形成するのが、生産コストの観点で好ましく、反射防止層が3層構成の場合には、3層を1回の工程にて形成するのがより好ましい。このような製造方法は、塗布機の支持体フィルムの送り出しから巻取りまでの間に、塗布ステーションと乾燥、硬化ゾーンのセットを複数個、好ましくは光学薄膜の数と同じ数以上、縦列して設けることによって達成される。

図2に装置構成の一例を示す。図2はロールフィルムの送り出し(101)から巻取り(112)までの一工程中に、第一の塗布ステーション(102)、第一の乾燥ゾーン(103)、第一のUV照射機(104)、第二の塗布ステーション(105)、第二の乾燥ゾーン(106)、第二のUV照射機(107)、第三の塗布ステーション(108)、第三の乾燥ゾーン(109)、第三のUV照射機(110)、後乾燥ゾーン(111)を含んだ例であり、例えば中屈折率層、高屈折率層、低屈折率層の3層、ハードコート層、高屈折率層、低屈折率層の3層、ハードコート層、防眩層、低屈折率層の3層等、一工程で3層までの機能層を形成することができる。必要に応じて、塗布ステーションの数を2つに減らした装置構成として中屈折率層と高屈折率層の2層だけを一工程で形成し、面状、膜厚等をチェックした結果をフィードバックして得率を向上させたり、防眩層、低屈折率層の2層からなる防眩性反射防止フィルムを低成本で製造したり、4つに増やした装置構成として、ハードコート層、中屈折率層、高屈折率層、低屈折率層を一工程で形成して塗布コストを大幅に低減する、といった製造方法とすることも、別の好ましい形態として挙げられる。また、後乾燥ゾーン(111)は主に熱硬化型素材を主原料に使用した場合に用いた時の硬化促進も兼ねており、電離放射線硬化型樹脂を主原料とした場合には必ずしも必要ではない。

【0156】

[反射防止フィルムの表面]

本発明において反射防止フィルムは、物理強度（耐擦傷性など）を改良するために、高屈折層を有する側の表面の動摩擦係数は0.25以下であることが好ましい。ここで記載した動摩擦係数は、直径5mmのステンレス剛球に0.98Nの荷重をかけ、速度60cm/分で高屈折率層を有する側の表面を移動させたときの、高屈折率層を有する側の表面と直径5mmのステンレス剛球の間の動摩擦係数をいう。好ましくは0.17以下であり、特に好ましくは0.15以下である。

また、反射防止フィルムは、防汚性能を改良するために、高屈折率層を有する側の表面の水に対する接触角が90°以上であることが好ましい。更に好ましくは95°以上であり、特に好ましくは100°以上である。

反射防止フィルムが防眩機能を持たない場合、ヘイズは低いほど好ましい。

反射防止フィルムが防眩機能を有する場合、ヘイズは、0.5~50%であることが好ましく、1~40%であることがさらに好ましく、1~30%であることが最も好ましい。

【0157】

[反射防止フィルムの構成]

本発明の反射防止フィルムの構成例を図面を引用しながら説明する。

図1は、優れた反射防止性能を有する反射防止フィルムの層構成を模式的に示す断面図である。透明支持体1、ハードコート層2、中屈折率層3、高屈折率層4、低屈折率層（最外層）5の順序の層構成を有する。透明支持体1、中屈折率層3、高屈折率層4および低屈折率層5は、以下の関係を満足する屈折率を有する。

【0158】

高屈折率層の屈折率>中屈折率層の屈折率>透明支持体の屈折率>低屈折率層の屈折率

【0159】

図1のような層構成では、特開昭59-50401号公報に記載されているように、中屈折率層が下記数式(I)、高屈折率層が下記数式(II)、低屈折率層が下記数式(III)をそれぞれ満足することがより優れた反射防止性能を有する反射防止フィルムを作製できる点で好ましい。

【0160】

数式 (I) ;

$$(h \lambda / 4) \times 0.7 < n_3 d_3 < (h \lambda / 4) \times 1.3$$

【0161】

数式 (I) 中、 h は正の整数（一般に 1、2 または 3）であり、 n_3 は中屈折率層の屈折率であり、そして、 d_3 は中屈折率層の層厚（nm）である。 λ は可視光線の波長（nm）であり、380～680 nm の範囲の値である。

【0162】

数式 (II) ;

$$(i \lambda / 4) \times 0.7 < n_4 d_4 < (i \lambda / 4) \times 1.3$$

【0163】

数式 (II) 中、 i は正の整数（一般に 1、2 または 3）であり、 n_4 は高屈折率層の屈折率であり、そして、 d_4 は高屈折率層の層厚（nm）である。 λ は可視光線の波長（nm）であり、380～680 nm の範囲の値である。

【0164】

数式 (III) ;

$$(j \lambda / 4) \times 0.7 < n_5 d_5 < (j \lambda / 4) \times 1.3$$

【0165】

数式 (III) 中、 j は正の奇数（一般に 1）であり、 n_5 は低屈折率層の屈折率であり、そして、 d_5 は低屈折率層の層厚（nm）である。 λ は可視光線の波長（nm）であり、380～680 nm の範囲の値である。

【0166】

図 1 のような層構成では、中屈折率層が下記数式 (IV)、高屈折率層が下記数式 (V)、低屈折率層が下記数式 (VI) をそれぞれ満足することが、特に好ましい。

ここで、 λ は 500 nm、 h は 1、 i は 2、 j は 1 である。

【0167】

数式 (IV) ;

$$(h \lambda / 4) \times 0.80 < n_3 d_3 < (h \lambda / 4) \times 1.00$$

【0168】

数式 (V) ;

$$(i \lambda / 4) \times 0.75 < n_4 d_4 < (i \lambda / 4) \times 0.95$$

【0169】

数式 (VI) ;

$$(j \lambda / 4) \times 0.95 < n_5 d_5 < (j \lambda / 4) \times 1.05$$

【0170】

ハードコート層、中屈折率層、高屈折率層に、平均粒径が 0.2～1.0 μm の粒子を含有させて、防眩機能を有する反射防止フィルムを作製することも好ましい。

【0171】

[偏光板用保護フィルム]

本発明の偏光板を作成するにあたり、上記の反射防止フィルムを偏光膜の表面保護フィルム（偏光板用保護フィルム）として用いるために、反射防止構造を有する側とは反対側の透明支持体の表面、すなわち偏光膜と貼り合わせる側の表面を親水化することで、接着面における接着性を改良することが必須である。

【0172】

反射防止フィルムの透明支持体としては、トリアセチルセルロースフィルムを用いることが特に好ましい。

本発明における偏光板用保護フィルムを作製する手法としては、(1) 予め鹹化処理した透明支持体の一方の面上に上記の各層（例、高屈折率層、ハードコート層、最外層など）を塗設する手法、(2) 透明支持体の一方の面上に上記の各層（例、高屈折率層、ハードコート層、低屈折率層、最外層など）を塗設した後、偏光膜と貼り合わせる側を鹹化処理す

る手法、の2つが考えられるが、(1)はハードコートを塗設するべき面まで親水化されるため、支持体とハードコート層との密着性の確保が困難となるため、(2)の手法が好ましい。

【0173】

[鹹化処理]

(1) 浸漬法

アルカリ液の中に反射防止フィルムを適切な条件で浸漬して、フィルム全表面のアルカリと反応性を有する全ての面を鹹化処理する手法であり、特別な設備を必要としないため、コストの観点で好ましい。アルカリ液は、水酸化ナトリウム水溶液であることが好ましい。好ましい濃度は0.5～3mol/lであり、特に好ましくは1～2mol/lである。好ましいアルカリ液の液温は30～70℃、特に好ましくは40～60℃である。

上記の鹹化条件の組合せは比較的穏和な条件同士の組合せであることが好ましいが、反射防止フィルムの素材や構成、目標とする接触角によって設定することができる。

アルカリ液に浸漬した後は、フィルムの中にアルカリ成分が残留しないように、水で十分に水洗したり、希薄な酸に浸漬してアルカリ成分を中和することが好ましい。

【0174】

鹹化処理することにより、透明支持体の反射防止層を有する表面と反対の表面が親水化される。偏光板用保護フィルムは、透明支持体の親水化された表面を偏光膜と接着させて使用する。

親水化された表面は、ポリビニルアルコールを主成分とする接着層との接着性を改良するのに有効である。

鹹化処理は、高屈折率層を有する側とは反対側の透明支持体の表面の水に対する接触角が低いほど、偏光膜との接着性の観点では好ましいが、一方、浸漬法では同時に高屈折率層を有する表面までアルカリによるダメージを受ける為、必要最小限の反応条件とすることが重要となる。アルカリによる反射防止層の受けるダメージの指標として、反射防止構造層を有する側とは反対側の透明支持体の表面、すなわち反射防止フィルムの貼り合わせ面の、水に対する接触角を用いた場合、特に支持体がトリアセチルセルロースであれば、20度～50度、好ましくは30度～50度、より好ましくは40度～50度を上記接触角とするのが好ましい。50度以上では、偏光膜との接着性に問題が生じる為、好ましくない。一方、20度未満では、反射防止膜の受けるダメージが大きすぎる為、物理強度、耐光性を損ない、好ましくない。

【0175】

(2) アルカリ液塗布法

上述の浸漬法における反射防止膜へのダメージを回避する手段として、適切な条件でアルカリ液を反射防止膜を有する表面と反対側の表面のみに塗布、加熱、水洗、乾燥するアルカリ液塗布法が好ましく用いられる。なお、この場合の塗布とは、鹹化を行う面に対してのみアルカリ液などを接触させることを意味し、この時、反射防止フィルムの貼り合わせ面の水に対する接触角が、10～50度となるように鹹化処理を行なうことが好ましい。また、塗布以外にも噴霧、液を含んだベルト等に接触させる、などによって行われることも含む。これらの方法を探すことにより、別途、アルカリ液を塗布する設備、工程が必要となるため、コストの観点では(1)の浸漬法に劣る。一方で、鹹化処理を施す面にのみアルカリ液が接触するため、反対側の面にはアルカリ液に弱い素材を用いた層を有することができる。例えば、蒸着膜やゾルゲル膜では、アルカリ液によって、腐食、溶解、剥離など様々な影響が起こるため、浸漬法では設けることが望ましくないが、この塗布法では液と接触しないため問題なく使用することが可能である。

【0176】

上記(1)、(2)のどちらの鹹化方法においても、ロール状の支持体から巻き出して各層を形成後に行うことができるため、前述の反射防止フィルム製造工程の後に加えて一連の操作で行っても良い。さらに、同様に巻き出した支持体からなる偏光板との張り合わせ工程もあわせて連続で行うことにより、枚葉で同様の操作をするよりもより効率良く偏

光板を作成することができる。

【0177】

[偏光板]

本発明の好ましい偏光板は、偏光膜の保護フィルム（偏光板用保護フィルム）の少なくとも一方に、本発明の反射防止フィルムを有する。偏光板用保護フィルムは、上記のように、高屈折率層を有する側とは反対側の透明支持体の表面、すなわち偏光膜と貼り合わせる側の表面の水に対する接触角が20度～50度の範囲にあることが好ましい。

本発明の反射防止フィルムを偏光板用保護フィルムとして用いることにより、物理強度、耐光性に優れた反射防止機能を有する偏光板が作製でき、大幅なコスト削減、表示装置の薄手化が可能となる。

また、本発明の反射防止フィルムを偏光板用保護フィルムの一方に、後述する光学異方性のある光学補償フィルムを偏光膜の保護フィルムのもう一方に用いた偏光板を作製することにより、さらに、液晶表示装置の明室でのコントラストを改良し、上下左右の視野角が非常に広げることができる偏光板を作製できる。

【0178】

[光学補償層]

本発明の偏光板には表面保護フィルムとして、偏光膜の反射防止フィルムを設けた面とは反対側の面に、光学補償層を有するフィルム、すなわち光学補償フィルムを設けることができる。

該光学補償層（位相差層）を有するフィルムを設けた偏光板を液晶表示装置に用いることにより、液晶表示画面の視野角特性を改良することができる。

光学補償層としては、公知のものを用いることができるが、視野角を広げるという点では、特開2001-100042号に記載されているディスコティック構造単位を有する化合物からなる光学異方性を有する層を有し、該ディスコティック化合物と光学補償フィルム面とのなす角度が、該光学補償フィルム面からの深さ方向に伴って変化していることを特徴とする光学補償層が好ましい。

該角度は光学補償フィルムの偏光膜との貼り合わせ面側からの距離の増加とともに増加していることが好ましい。

光学補償フィルムを偏光膜の保護フィルムとして用いる場合、偏光膜と貼り合わせる側の表面が鹹化処理されていることが好ましく、前記の鹹化処理に従って実施することができる。

また、光学異方性層が更にセルロースエステルを含んでいる態様、光学異方性層と透明支持体との間に配向層が形成されている態様、該光学異方性層を有する光学補償層の透明支持体が、光学的に負の一軸性を有し、且つ該透明支持体面の法線方向に光軸を有し、更に下記の条件を満足する態様も好ましい。

【0179】

$$20 \leq \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d \leq 400$$

【0180】

上記の条件式において、 n_x は、層面内の遅相軸方向（屈折率が最大となる方向）の屈折率、 n_y は、層面内の進相軸方向（屈折率が最小となる方向）の屈折率、 n_z は、層の厚み方向の屈折率であり、また d は光学補償層の厚みを表す。

【0181】

[画像表示装置]

反射防止フィルムを有する偏光板は、液晶表示装置（LCD）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）のような画像表示装置に適用することができる。偏光板は、反射防止フィルムの透明支持体側を画像表示装置の画像表示面に接着する。

【0182】

図1は、透明保護フィルムとして反射防止フィルムを用いた偏光板をLCDに適用するための好ましい態様である。図1では、反射防止フィルムの透明支持体（1）がポリビニルアルコールからなる接着剤層（6）を介して偏光膜（7）に接着しており、もう一方の

偏光膜の保護フィルム(8)が接着剤層(6)を介して偏光膜(7)の反射防止フィルムが接着している表面と反対側の表面と接着している。もう一方の保護フィルム(8)の偏光膜と接着している表面と反対側の面表面には粘着剤層(9)を有しており、液晶表示装置の液晶セルのガラスに直接または他の層を介して接着して用いる。

【0183】

本発明に用いる反射防止フィルムを用いた偏光板は、ツイステットネマチック(TN)、スーパーツイステットネマチック(STN)、バーティカルアライメント(VA)、インプレインスイッチング(IPS)、オプティカリーコンペニセイテッドセル(OCB)等のモードの透過型、反射型、または半透過型の液晶表示装置に好ましく用いることができる。

また、透過型または半透過型の液晶表示装置に用いる場合には、市販の輝度向上フィルム(偏光選択層を有する偏光分離フィルム、例えば住友3M(株)製のD-BEFなど)と併せて用いることにより、さらに視認性の高い表示装置を得ることができる。

また、 $\lambda/4$ 板と組み合わせることで、反射型液晶用の偏光板や、有機ELディスプレイ用表面保護板として表面および内部からの反射光を低減するのに用いることができる。

【実施例】

【0184】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の範囲はこれによっていささかも限定して解釈されるものではない。

【実施例1】

(ハードコート層用塗布液の調製)

ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)230質量部に、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート(ビスコート360、大阪有機化学(株)製)76質量部、メチルエチルケトン181質量部、シクロヘキサンノン55質量部、光重合開始剤(イルガキュア184、日本チバガイギー(株)製)8質量部、及びシリカゾル(MEK-ST、日産化学(株)製)450質量部を添加して攪拌した。孔径0.4μmのポリプロピレン製フィルターで濾過してハードコート層用の塗布液を調製した。

【0185】

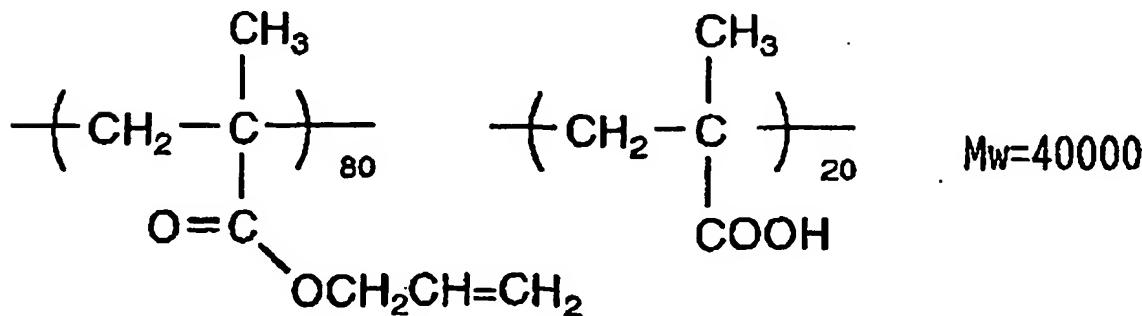
(二酸化チタン微粒子分散液の調製)

二酸化チタン微粒子としては、コバルトを含有し、かつ水酸化アルミニウムと水酸化ジルコニウムを用いて表面処理を施した二酸化チタン微粒子(MPT-129C、石原産業(株)製、TiO₂:Co₃O₄:Al₂O₃:ZrO₂=90.5:3.0:4.0:0.5質量比)を使用した。

この粒子257.1gに、下記分散剤38.6g、およびシクロヘキサンノン704.3gを添加してダイノミルにより分散し、質量平均径70nmの二酸化チタン分散液を調製した。

【0186】

【化20】



【0187】

(中屈折率層用塗布液の調製)

上記の二酸化チタン分散液88.9gに、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)58.4g、光重合開始剤(イルガキュア907、チバスペシャリティーケミカルズ(株)製)3.1g、光増感剤(カヤキュア-DETX、日本化薬(株)製)1.1g、メチルエチルケトン482.4gおよびシクロヘキサン1869.8gを添加して攪拌した。十分に攪拌ののち、孔径0.4μmのポリプロピレン製フィルターで濾過して中屈折率層用塗布液を調製した。

【0188】

(高屈折率層用塗布液の調製)

上記の二酸化チタン分散液586.8gに、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)47.9g、光重合開始剤(イルガキュア907、日本チバガイギー(株)製)4.0g、光増感剤(カヤキュア-DETX、日本化薬(株)製)1.3g、メチルエチルケトン455.8g、およびシクロヘキサン1427.8gを添加して攪拌した。孔径0.4μmのポリプロピレン製フィルターで濾過して高屈折率層用の塗布液を調製した。

【0189】

(低屈折率層用塗布液の調製)

本発明に係る共重合体(P-1)をメチルイソブチルケトンに7質量%の濃度になるよう溶解し、末端メタクリレート基含有シリコーン樹脂X-22-164C(信越化学(株)製)を固形分に対して3%、光ラジカル発生剤イルガキュア907(商品名)を固形分に対して5質量%添加し、十分に攪拌ののち、孔径0.45μm(絶対ろ過径)のテフロン製フィルターでろ過して低屈折率層用塗布液を調製した。

【0190】

(反射防止フィルム1の作製)

膜厚80μmのトリアセチルセルロースフィルム(TD-80UF、富士写真フィルム(株)製)上に、ハードコート層用塗布液をマイクログラビアコーティングを用いて塗布した。90℃で乾燥した後、酸素濃度が1.0体積%以下の雰囲気になるように窒素パージしながら160W/cmの空冷メタルハライドランプ(アイグラフィックス(株)製)を用いて、照度400mW/cm²、照射量350mJ/cm²の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ4.9μmのハードコート層を形成した。

ハードコート層の上に、中屈折率層用塗布液、高屈折率層用塗布液、低屈折率層用塗布液を3つの塗布ステーションを有するマイクログラビアコーティングを用いて連続して塗布した。

【0191】

中屈折率層の乾燥条件は100℃、30秒とし、紫外線硬化条件は酸素濃度が0.5体積%以下の雰囲気になるように窒素パージしながら180W/cmの空冷メタルハライドランプ(アイグラフィックス(株)製)を用いて、照度400mW/cm²、照射量400mJ/cm²の照射量とした。

硬化後の中屈折率層は屈折率1.630、膜厚67nmであった。

【0192】

高屈折率層の乾燥条件は100℃、30秒とし、紫外線硬化条件は酸素濃度が0.5体積%以下の雰囲気になるように窒素パージしながら240W/cmの空冷メタルハライドランプ(アイグラフィックス(株)製)を用いて、照度500mW/cm²、照射量500mJ/cm²の照射量とした。

硬化後の高屈折率層は屈折率1.905、膜厚107nmであった。

【0193】

低屈折率層の乾燥条件は90℃、30秒とし、紫外線硬化条件は酸素濃度が0.5体積%以下の雰囲気になるように窒素パージしながら240W/cmの空冷メタルハライドランプ(アイグラフィックス(株)製)を2灯用いて、照度500mW/cm²、照射量100mJ/cm²の照射量とした。

0.0 mJ/cm²の照射量とした。

硬化後の低屈折率層は屈折率1.440、膜厚83nmであった。
このようにして、反射防止フィルム1を作製した。

【0194】

(反射防止フィルム試料2の作製)

さらに、前記反射防止フィルム試料1に対して、中屈折率層および高屈折率層に使用した二酸化チタン粒子を水酸化アルミニウムを用いて表面処理を施した二酸化チタン微粒子(TTO-55B、石原産業(株)製、TiO₂:Al₂O₃=92.0:8.0量比)を使用する変更を行なって、反射防止フィルム2を作製した。

【0195】

(偏光板の作製)

表1に示す条件にて、鹹化反応の程度の異なる処理を施し、水で十分に洗浄し、次いで希硫酸水溶液で中和を行なった後、さらに水で十分に洗浄し、その後100℃で十分に乾燥させて偏光板用表面保護フィルムとした。

膜厚75μmのポリビニルアルコールフィルム((株)クラレ製)を水1000質量部、ヨウ素7質量部、ヨウ化カリウム105質量部からなる水溶液に5分間浸漬し、ヨウ素を吸着させた。次いで、このフィルムを4質量%ホウ酸水溶液中で、4.4倍に縦方向に1軸延伸をした後、緊張状態のまま乾燥して偏光膜を作製した。

接着剤としてポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の一方の面に上記の反射防止フィルム(偏光板用表面保護フィルム)の鹹化処理したトリアセチルセルロース面を貼り合わせた。さらに、偏光膜のもう片方の面には上記表1中の実施例試料1と同様にして鹹化処理したトリアセチルセルロースフィルムと同じポリビニルアルコール系接着剤を用いて貼り合わせた。

【0196】

【表1】

試料	反射防止フィルム	アルカリ種	規定度	アルカリ液温度	処理時間
実施例試料1	1	NaOH	1.5 mol/l	55°C	100秒
実施例試料2	1	NaOH	1.5 mol/l	55°C	60秒
実施例試料3	1	NaOH	1.5 mol/l	55°C	15秒
実施例試料4	1	NaOH	1.5 mol/l	40°C	30秒
実施例試料5	1	NaOH	1.5 mol/l	35°C	60秒
実施例試料6	1	NaOH	2.5 mol/l	70°C	15秒
実施例試料7	1	NaOH	2.5 mol/l	70°C	30秒
比較例試料1	1	NaOH	1.5 mol/l	55°C	180秒
比較例試料2	2	NaOH	1.5 mol/l	55°C	180秒

【0197】

(偏光板の反射防止面の評価)

作製した各偏光板の反射防止フィルム側について、以下の各項目の評価を行った。表1の各試料の反射防止膜を有する側と反対側の表面の水に対する接触角および評価結果を表2に示す。

(1) スチールウール擦り

#0000のスチールウールにより、加重200gにて10往復擦り、傷のつき方を以下の基準で評価した。

◎：傷が全くつかない

- ：傷がわずかにつくが、目立たない
- △：傷がつくが、低屈折率層が残る
- ×：全幅に傷がつく

【0198】

(2) 鉛筆引掻き試験

JIS K 5400に記載の鉛筆引掻き試験を行った。反射防止膜を温度25℃、湿度60%RHで2時間調湿した後、JIS S 6006に規定する試験用鉛筆を用いて、500gの荷重にて、n=5の評価において傷が全く認められない、または傷が1つまでとなる最も硬度の高い鉛筆の硬度を鉛筆硬度とした。

【0199】

(3) 耐候性の評価

ホウ珪酸素ガラスフィルターと石英フィルターで屋外平均太陽光条件に調整したキセノンアークランプ式耐光性試験機(XF型)を用いて、照射面照度80k lux、黒体温度63℃、相対湿度50%の雰囲気下で、露光時間0時間、300時間、600時間、900時間の各水準の耐候性試験を行った。

露光後の偏光板を温度25℃、相対湿度60%の条件で2時間調湿した。

偏光板の反射防止層を有する側の表面にカッターナイフで碁盤目状に縦11本、横11本の切り込みを入れて合計100個の正方形の升目を刻み、日東電工(株)製のポリエチル粘着テープ(NO.31B)を圧着して密着試験を同じ場所で繰り返し3回行った。剥がれの有無を目視で観察し、下記の4段階評価を行った。

◎：100個の升目中に剥がれが全く認められなかったもの

○：100個の升目中に剥がれが認められたものが2升以内のもの

△：100個の升目中に剥がれが認められたものが3～10升のもの

×：100個の升目中に剥がれが認められたものが10升を超えたもの

【0200】

【表2】

試料	水の接触角	スチールウール擦り	鉛筆硬度	耐候性の評価
実施例試料1	26度	○	3H	◎
実施例試料2	30度	○	3H	◎
実施例試料3	46度	○	3H	◎
実施例試料4	46度	○	3H	◎
実施例試料5	39度	○	3H	◎
実施例試料6	28度	○	3H	◎
実施例試料7	29度	○	3H	◎
比較例試料1	19度	△	H	△
比較例試料2	19度	×	2B	×

【0201】

表2から、本発明に係る偏光板は優れた物理強度と耐候性が実現できることがわかる。

【0202】

[実施例2]

(画像表示装置の評価)

このようにして作製した本発明の偏光板を装着したTN液晶表示装置は、反射防止性能に優れ、極めて視認性が優れていた。

【0203】

[実施例3]

(視野角拡大偏光板の作製)

ディスコティック構造単位の円盤面が透明支持体面に対して傾いており、且つ該ディスコティック構造単位の円盤面と透明支持体面とのなす角度が、光学異方層の深さ方向にお

いて変化している光学補償層を有する光学補償フィルム（ワイドビューフィルムSA-12B、富士写真フィルム（株）製）の表面を、実施例1のフィルム1と同様の条件で浸漬法により鹹化処理し、実施例1の偏光板1における鹹化トリアセチルセルロースに置き換えて鹹化処理した光学補償フィルムの光学補償層面を同じポリビニルアルコール系接着剤を用いて貼り合わせることにより、反射防止フィルムと光学補償フィルムで両表面を保護した視野角拡大偏光板を作成した。

（画像表示装置の評価）

このようにして作製した偏光板の光学補償層面を透過型TNセルの観認側のガラス面に貼り合せることによって作製した液晶表示装置は、光学補償フィルムを用いていない偏光板を装着した液晶表示装置よりも明室でのコントラストに優れ、上下左右の視野角が非常に広く、さらに、反射防止性能に優れ、極めて視認性と表示品位が優れていた。

また、STN, IPS, VA, OCBのモードの透過型、反射型、又は、半透過型の液晶表示装置には、必要に応じて観認側の偏光板と液晶を封入したガラスセルとの間に、または観認側の偏光板を形成する2枚の保護フィルムの内の液晶セル側のフィルムとして、適切な位相差フィルムを用いれば、本発明の反射防止フィルムを適用でき、各モードの表示装置において視認性を向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【0204】

【図1】反射防止性能に優れた反射防止フィルムを表面保護フィルムに用いた偏光板の層構成を模式的に示す概略断面図である。

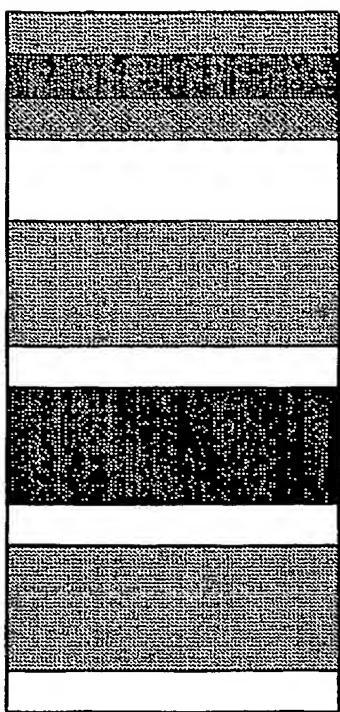
【図2】本発明を実施する装置の一例を示す概略図である。

【符号の説明】

【0205】

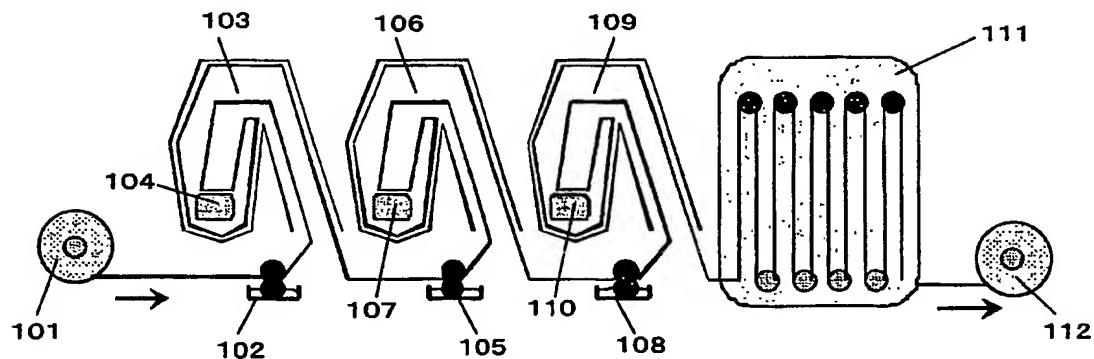
- 1 透明支持体
- 2 ハードコート層
- 3 中屈折率層
- 4 高屈折率層
- 5 低屈折率層（最外層）
- 6 接着剤層
- 7 偏光膜
- 8 反対側の表面保護フィルム
- 9 粘着剤層
- 101 送り出し
- 102 第一の塗布ステーション
- 103 第一の乾燥ゾーン
- 104 第一のUV照射機
- 105 第二の塗布ステーション
- 106 第二の乾燥ゾーン
- 107 第二のUV照射機
- 108 第三の塗布ステーション
- 109 第三の乾燥ゾーン
- 110 第三のUV照射機
- 111 乾燥ゾーン
- 112 卷取り

【書類名】 図面
【図1】



- 5: 低屈折率層
- 4: 高屈折率層
- 3: 中屈折率層
- 2: ハードコート層
- 1: 透明支持体
- 6: 接着剤層
- 7: 偏光膜
- 6: 接着剤層
- 8: 反対側の表面保護フィルム
- 9: 粘着剤層

【図2】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】物理強度、および耐候性に優れた反射防止層付き偏光板を安価で大量に提供すること。

【解決手段】反射防止層を有する表面保護フィルムを偏光板に加工する際に必須である鹸化処理工程時の条件、および反射防止層中に必須成分として含まれる二酸化チタン微粒子の元素組成を最適化する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-341323
受付番号	50301621400
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成 15 年 10 月 3 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 210 番地

【氏名又は名称】 富士写真フィルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【住所又は居所】 東京都港区赤坂一丁目 12 番 32 号 アーク森ビル 28 階 栄光特許事務所

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【住所又は居所】 東京都港区赤坂 1 丁目 12 番 32 号 アーク森ビル 28 階 栄光特許事務所

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【住所又は居所】 東京都港区赤坂 1 丁目 12 番 32 号 アーク森ビル 28 階 栄光特許事務所

【氏名又は名称】 市川 利光

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【住所又は居所】 東京都港区赤坂 1 丁目 12 番 32 号 アーク森ビル 28 階 栄光特許事務所

【氏名又は名称】 高松 猛

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【住所又は居所】 東京都港区赤坂 1 丁目 12 番 32 号 アーク森ビル 28 階 栄光特許事務所

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

特願2003-341323

ページ： 2/E

出証特2004-3037445

特願 2003-341323

出願人履歴情報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住所 神奈川県南足柄市中沼210番地
氏名 富士写真フィルム株式会社